

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
04 février 2021 (04.02.2021)

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2021/018601 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
B01J 23/755 (2006.01) B01J 21/04 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2020/070079

(22) Date de dépôt international :  
16 juillet 2020 (16.07.2020)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
FR1908723 31 juillet 2019 (31.07.2019) FR

(71) Déposant : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR] ; 1  
& 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON  
CEDEX (FR).

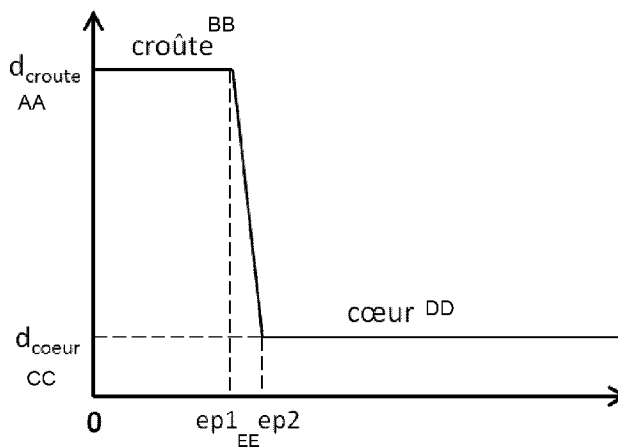
(72) Inventeurs : DUBREUIL, Anne-Claire ; IFP Energies  
nouvelles, 1 & 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-  
MALMAISON CEDEX (FR). COUPARD, Vincent ; IFP  
Energies nouvelles, 1 & 4 avenue du Bois-Préau, 92852  
RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). BOUALLEG, Ma-  
lika ; IFP Energies nouvelles, 1 & 4 avenue du Bois-Préau,  
92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,  
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,  
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,  
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,  
HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP,  
KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,  
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,

(54) Title: CATALYST COMPRISING AN ACTIVE NICKEL PHASE DISTRIBUTED IN A SHELL AS WELL AS A NICKEL-COPPER ALLOY

(54) Titre : CATALYSEUR COMPRENANT UNE PHASE ACTIVE DE NICKEL REPARTIE EN CROUTE ET UN ALLIAGE NICKEL CUIVRE

Figure 1



AA dshell  
BB shell  
CC dcore  
DD core  
EE thickness

(57) Abstract: Disclosed is a catalyst comprising nickel, copper and an alumina support, said catalyst being characterized in that: - the nickel is distributed both in a shell at the periphery of the support and in the core of the support, the thickness of the shell being between 2% and 15% of the diameter of the catalyst; - the nickel density ratio of the shell to the core is strictly greater than 3; - the shell comprises more than 25% by weight of nickel element relative to the total weight of nickel contained in the catalyst; - the molar ratio of nickel to copper is between 0.5 and 5; - at least some of the nickel and copper is in the form of a nickel-copper alloy; - the nickel content in the nickel-copper alloy is between 0.5 and 15 wt % of nickel element relative to the total weight of the catalyst; - the size of the nickel particles, measured in oxide form, in the catalyst is between 7 and 25 nm. Fig. 1 AA%%dshell BB%%shell CC%%dcore DD%%core ep%%thickness

(57) Abrégé : Catalyseur comprenant du nickel et du cuivre, et un support d'alumine, ledit catalyseur étant caractérisé en ce que : le nickel est réparti à la fois sur une croûte en périphérie du support, et à cœur du support, l'épaisseur de ladite croûte étant comprise



WO 2021/018601 A1

SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

**(84) États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée:**

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

---

entre 2% et 15% du diamètre du catalyseur; le ratio de densité en nickel entre la croûte et le cœur est supérieur strictement à 3; ladite croûte comprend plus de 25% en poids élément nickel par rapport au poids total de nickel contenu dans le catalyseur; le ratio molaire entre le nickel et le cuivre est compris entre 0,5 et 5, au moins une partie du nickel et du cuivre se présente sous la forme d'un alliage de nickel-cuivre; la teneur en nickel comprise dans l'alliage nickel-cuivre est comprise entre 0,5 et 15% en poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur; la taille des particules de nickel, mesurée sous forme oxyde, dans le catalyseur est comprise entre 7 et 25 nm.

## CATALYSEUR COMPRENANT UNE PHASE ACTIVE DE NICKEL REPARTIE EN CROUTE ET UN ALLIAGE NICKEL CUIVRE

### Domaine technique

- 5 La présente invention concerne un catalyseur métallique supporté à base de nickel et de cuivre destiné particulièrement à l'hydrogénation des hydrocarbures insaturés, et plus particulièrement, d'hydrogénation sélective de composés polyinsaturés ou d'hydrogénation des aromatiques.

### Etat de la technique

- 10 Les composés organiques mono-insaturés tels que par exemple l'éthylène et le propylène, sont à la source de la fabrication de polymères, de matières plastiques et d'autres produits chimiques à valeur ajoutée. Ces composés sont obtenus à partir du gaz naturel, du naphta ou du gazole qui ont été traités par des procédés de vapocraquage ou de craquage catalytique. Ces procédés sont opérés à haute température et produisent, en plus des
- 15 composés mono-insaturés recherchés, des composés organiques polyinsaturés tels que l'acétylène, le propadiène et le méthylacétylène (ou propyne), le 1-2-butadiène et le 1-3-butadiène, le vinylacétylène et l'éthylacétylène, et d'autres composés polyinsaturés dont le point d'ébullition correspond à la fraction essence C5+ (essences contenant des composés hydrocarbonés ayant 5 atomes de carbone ou plus), en particulier des composés
- 20 styréniques ou indéniques. Ces composés polyinsaturés sont très réactifs et conduisent à des réactions parasites dans les unités de polymérisation. Il est donc nécessaire de les éliminer avant de valoriser ces coupes.

- L'hydrogénation sélective est le principal traitement développé pour éliminer spécifiquement les composés polyinsaturés indésirables de ces charges d'hydrocarbures. Elle permet la
- 25 conversion des composés polyinsaturés vers les alcènes ou aromatiques correspondants en évitant leur saturation totale et donc la formation des alcanes ou naphènes correspondants.

- Les catalyseurs d'hydrogénation sélective sont généralement à base de métaux du groupe VIII du tableau périodique, de préférence le palladium ou le nickel. Le métal se présente sous la forme de particules métalliques déposées sur un support. La teneur en métal, la taille
- 30 des particules de métal et la répartition de la phase active dans le support font partie des critères qui ont une importance sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs.

La répartition macroscopique des particules métalliques dans le support constitue un critère important, principalement dans le cadre de réactions rapides et consécutives telles que les

hydrogénations sélectives. Il est généralement souhaitable que ces éléments se situent dans une croûte à la périphérie du support afin d'éviter les problèmes de transfert de matière intragranulaire pouvant conduire à des défauts d'activité et une perte de sélectivité. De tels catalyseurs sont aussi appelé catalyseurs "eggshell" selon la terminologie anglo-saxonne.

5 De tels catalyseurs sont largement connus dans le cas des catalyseurs d'hydrogénation sélective à base de palladium. En effet, grâce à la faible teneur en palladium (généralement inférieure à 1 % en poids (1 % pds) de palladium par rapport au catalyseur) et des procédés de préparation adaptés, une croûte fine de palladium à la périphérie des grains de support peut être obtenue (FR2922784, US2010/217052).

10 Il est souvent proposé de substituer le palladium par le nickel, métal moins actif que le palladium qu'il est donc nécessaire de disposer en plus grande quantité dans le catalyseur. Ainsi, les catalyseurs à base de nickel ont généralement une teneur en métal entre 5 et 50 % pds de nickel par rapport au catalyseur. Dans ces catalyseurs, le nickel est généralement réparti de façon homogène au sein du support. Une des voies d'amélioration possible de ces  
15 catalyseurs en termes d'activité et de sélectivité est de contrôler la répartition du nickel au sein du support en déposant le nickel de façon plus concentrée sur une croûte, à la périphérie du support. De tels catalyseurs sont connus de l'état de l'art.

Le document US 4 519 951 décrit un catalyseur de type « eggshell » avec du nickel sur un support poreux ayant un volume poreux des pores dont la taille est inférieure à 11,7 nm d'au  
20 moins 0,2 ml/g et un volume poreux des pores dont la taille est supérieure à 11,7 nm d'au moins 0,1 ml/g. Plus de 50 % du nickel se trouve dans une croûte dont l'épaisseur est égale à 0,15 fois le rayon du support. Ce catalyseur est utilisé pour l'hydrogénation de matières grasses.

Le document CN101890351 décrit un catalyseur supporté de nickel dans lequel plus de  
25 90 % du nickel se trouve dans une croûte de 700  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Le catalyseur est préparé en utilisant une solution ammoniacale pour dissoudre le sel de nickel. Ces catalyseurs sont utilisés dans une application d'hydrogénation sélective.

Le document US2012/0065442 décrit un catalyseur supporté de nickel dans lequel la distribution de la taille des cristallites de nickel est bimodale avec 30 à 70% des cristallites de  
30 nickel ayant une taille moyenne (diamètre) de 1,0 à 2,5 nm, les cristallites de nickel restants ayant une taille moyenne (diamètre) de 3,0 à 4,5 nm. Le nickel est reparti à la fois sur une croûte d'une épaisseur de 3 à 15 % du diamètre et à cœur, le ratio de concentration en nickel entre la croûte et le cœur étant compris entre 3,0 : 1 et 1,3 : 1. Au moins 75 % du volume poreux se trouve dans des pores ayant une taille de plus de 5,0 nm.

## Objets de l'invention

De manière surprenante, la Demanderesse a découvert qu'en appliquant un traitement hydrothermal spécifique après l'ajout d'un additif organique particulier sur un catalyseur à base de nickel et de cuivre (et dans lequel on forme un alliage à base de nickel et de cuivre sur le support) comprenant un support d'alumine obtenu selon une méthode bien particulière, on obtient un catalyseur dans lequel au moins une partie du nickel est répartie sur une croûte à la périphérie du support, l'autre partie du nickel étant répartie au cœur du catalyseur. Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, le traitement hydrothermal réalisé après l'étape de mise en contact d'un additif organique spécifique sur le catalyseur à base de nickel et de cuivre sur un support d'alumine particulier, ayant subi un traitement hydrothermal en présence d'une solution acide, semble faire migrer au moins en partie le nickel de l'intérieur du support à la périphérie du support formant ainsi une croûte de nickel. De plus, il a été constaté par la Demanderesse que lors de la préparation du catalyseur, la réalisation d'une étape de mise en contact du support avec une solution contenant simultanément un précurseur métallique à base de cuivre et un précurseur métallique à base de nickel suivie d'une étape de séchage et de réduction en présence d'un gaz réducteur à basse température (comprise entre 150°C et 250°C) permet d'obtenir un alliage de nickel-cuivre (sous forme réduite) qui permet de manière inattendue d'améliorer fortement la réductibilité de la phase active de nickel sur le support. Par ailleurs, la présence de cuivre dans le catalyseur permet de maintenir une bonne activité et une durée de vie plus longue du catalyseur lorsque ce dernier est mis en contact avec une charge hydrocarbonée comprenant du soufre. En effet, par rapport au nickel, le cuivre présent dans le catalyseur capte plus facilement les composés soufrés compris dans la charge, ce qui limite l'empoisonnement irréversible des sites actifs.

La présente invention concerne ainsi un nouveau type de catalyseur qui, de par son procédé de préparation spécifique, permet d'obtenir un catalyseur comprenant des performances au moins aussi bonnes, voir meilleures, en terme d'activité et de sélectivité dans le cadre des réactions d'hydrogénation sélective de composés polyinsaturés ou d'hydrogénation des aromatiques polyinsaturés, tout en utilisant une quantité de phase de nickel inférieure que celle utilisée typiquement dans l'état de la technique, ce qui est due à une meilleure répartition de la phase active de nickel dans le support, rendant cette dernière plus accessible aux réactifs.

Un premier objet selon l'invention concerne un catalyseur comprenant du nickel et du cuivre, à raison de 1 et 50 % en poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur, et d'un second élément métallique de cuivre, à raison de 0,5 à 15 % en poids en élément cuivre

par rapport au poids total du catalyseur, et un support d'alumine, ledit catalyseur étant caractérisé en ce que :

- 5 - le nickel est réparti à la fois sur une croûte en périphérie du support, et à cœur du support, l'épaisseur de ladite croûte étant comprise entre 2% et 15% du diamètre du catalyseur ;
- le ratio de densité en nickel entre la croûte et le cœur est supérieur strictement à 3 ;
- ladite croûte comprend plus de 25% en poids élément nickel par rapport au poids total de nickel contenu dans le catalyseur ;
- le ratio molaire entre le nickel et le cuivre est compris entre 0,5 et 5 ;
- 10 - au moins une partie du nickel et du cuivre se présente sous la forme d'un alliage de nickel-cuivre ;
- la teneur en nickel comprise dans l'alliage nickel-cuivre est comprise entre 0,5 et 15% en poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur,
- la taille des particules de nickel, mesurée sous forme oxyde, dans le catalyseur est
- 15 comprise entre 7 et 25 nm.

Avantageusement, le ratio de densité en nickel entre la croûte et le cœur est supérieur ou égal à 3,5.

Avantageusement, ladite croûte comprend plus de 40% en poids élément nickel par rapport au poids total de nickel contenu dans le catalyseur.

- 20 Avantageusement, l'intervalle de transition entre le cœur et la croûte du catalyseur est compris entre 0,05% et 3% du diamètre du catalyseur.

Avantageusement, la taille des particules de nickel dans le catalyseur est comprise entre 8 et 23 nm.

- 25 Avantageusement, la teneur en soufre du support d'alumine est comprise entre 0,001% et 2% poids par rapport au poids total du support d'alumine, et la teneur en sodium dudit support d'alumine est comprise entre 0,001% et 2% poids par rapport au poids total dudit gel d'alumine.

Avantageusement, l'épaisseur de ladite croûte est comprise entre 2,5% et 12% du diamètre du catalyseur;

- 30 Avantageusement, le ratio de densité en nickel entre la croûte et le cœur est compris entre 3,8 et 15.

Un autre objet selon l'invention concerne un procédé de préparation d'un catalyseur selon l'invention, ledit procédé étant caractérisé en ce que :

- a) on approvisionne un gel d'alumine ;
  - b) on met en forme le gel d'alumine de l'étape a) ;
  - 5 c) on soumet le gel d'alumine mis en forme obtenu à l'issue de l'étape b) à un traitement thermique comprenant au moins une étape de traitement hydrothermal dans un autoclave en présence d'une solution acide, à une température comprise entre 100 et 800°C, et au moins une étape de calcination, à une température comprise entre 400 et 1500°C, réalisée après l'étape de traitement hydrothermal, pour obtenir un support  
10 d'alumine ;
  - d) on réalise l'enchaînement des sous-étapes suivantes :
    - d1) on met en contact le support d'alumine avec au moins un précurseur de nickel pour obtenir un précurseur de catalyseur,
    - d2) on sèche le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape d1) à une  
15 température inférieure à 250°C ;
    - d3) on met en contact le précurseur de catalyseur séché obtenu à l'issue de l'étape d2) avec au moins une solution contenant au moins un additif organique choisi parmi les aldéhydes renfermant 1 à 14 atomes de carbone par molécule, les cétones ou polycétones renfermant 3 à 18 atomes de carbone par molécule, les  
20 éthers et les esters renfermant 2 à 14 atomes de carbone par molécule, les alcools ou polyalcools renfermant 1 à 14 atomes de carbone par molécule et les acides carboxyliques ou polyacides carboxyliques renfermant 1 à 14 atomes de carbone par molécule, le ratio molaire entre l'additif organique et le nickel étant supérieur à 0,05 mol/mol ;
    - d4) on réalise un traitement hydrothermal du précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape d3) à une température comprise entre 100 et 200°C pendant une durée comprise entre 30 minutes et 5 heures sous flux gazeux comprenant entre 5 et 650 grammes d'eau par kg de gaz sec ;
  - e) on réalise l'enchaînement des sous-étapes suivantes :
    - e1) on met en contact le support d'alumine avec au moins une solution contenant au  
30 moins un précurseur de cuivre et un précurseur de nickel à une concentration en nickel voulue pour obtenir sur le catalyseur final une teneur comprise entre 0,5 et 15 % poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur final ;
    - e2) on réalise au moins une étape de séchage du précurseur de catalyseur obtenu à  
35 l'issue de l'étape e1) à une température inférieure à 250°C ;
- les étapes d) et e) étant réalisées séparément dans un ordre indifférent,

- f) on réduit le précurseur de catalyseur issu des étapes d) et e), ou e) et d), par mise en contact dudit précurseur de catalyseur avec un gaz réducteur à une température supérieure ou égale à 150°C et inférieure à 250°C.

Avantageusement, le précurseur de cuivre est choisi parmi l'acétate de cuivre, l'acétylacétonate de cuivre, le nitrate de cuivre, le sulfate de cuivre, le chlorure de cuivre, le bromure de cuivre, l'iodure de cuivre ou le fluorure de cuivre.

Avantageusement, le procédé comprend en outre une étape de calcination d2') du précurseur de catalyseur séché obtenu à l'issue de l'étape d2), sous flux gazeux comprenant une quantité d'eau inférieure strictement à 150 grammes d'eau par kg de gaz sec à une température comprise entre 250°C et 1000°C.

Avantageusement, à l'étape d3), l'additif organique est choisi parmi l'acide formique, le formaldéhyde, l'acide acétique, l'acide citrique, l'acide oxalique, l'acide glycolique, l'acide malonique, l'éthanol, le méthanol, le formiate d'éthyle, le formiate de méthyle, le paraldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acide gamma-valérolactone, le glucose, le sorbitol et le trioxane.

Avantageusement, le ratio molaire entre l'additif organique et le nickel est compris entre 0,1 et 5 mol/mol.

Un autre objet selon l'invention concerne un procédé d'hydrogénation sélective de composés polyinsaturés contenant au moins 2 atomes de carbone par molécule contenus dans une charge d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 300°C, lequel procédé étant réalisé à une température comprise entre 0 et 300°C, à une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,1 et 200 h<sup>-1</sup> lorsque le procédé est réalisé en phase liquide, ou à un ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,5 et 1000 et à une vitesse volumique horaire entre 100 et 40000 h<sup>-1</sup> lorsque le procédé est réalisé en phase gazeuse, en présence d'un catalyseur selon l'invention.

Un autre objet selon l'invention concerne un procédé d'hydrogénation d'au moins un composé aromatique ou polyaromatique contenu dans une charge d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 650°C, ledit procédé étant réalisé en phase gazeuse ou en phase liquide, à une température comprise entre 30 et 350°C, à une pression comprise entre 0,1 et 20 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(composés aromatiques à hydrogéner) entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire (V.V.H.) comprise entre 0,05 et 50 h<sup>-1</sup>, en présence d'un catalyseur selon l'invention.

## Description de la figure

La figure 1 est un schéma représentant la répartition du nickel dans le catalyseur. L'axe des abscisses correspond à l'épaisseur du catalyseur, mesurée depuis le bord du catalyseur (en  $\mu\text{m}$ ). L'axe des ordonnées correspond à la densité en nickel (en gramme de Ni /  $\text{mm}^3$ ). Le nickel est réparti à la fois sur une croûte en périphérie du support, d'épaisseur  $ep_1$ , et à cœur du support. La densité en nickel sur la croûte  $d_{\text{croûte}}$  est supérieure à la densité en nickel au cœur du support  $d_{\text{cœur}}$ . L'intervalle de transition entre le cœur et la croûte du catalyseur a une épaisseur notée  $ep_2 - ep_1$ .

## 10 Description détaillée de l'invention

### 1. Définitions

Dans la suite, les groupes d'éléments chimiques sont donnés selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide, 81ème édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC.

Dans la présente description, on entend, selon la convention IUPAC, par micropores les pores dont le diamètre est inférieur à 2 nm, c'est à dire 0,002  $\mu\text{m}$ ; par mésopores les pores dont le diamètre est supérieur ou égal à 2 nm, c'est à dire 0,002  $\mu\text{m}$  et inférieur ou égal à 50 nm, c'est à dire 0,05  $\mu\text{m}$  et par macropores les pores dont le diamètre est supérieur à 50 nm, c'est à dire 0,05  $\mu\text{m}$ .

Afin d'analyser la répartition de la phase métallique sur le support, on mesure une épaisseur de croûte par microsonde de Castaing (ou microanalyse par microsonde électronique). L'appareil utilisé est un CAMECA XS100, équipé de quatre cristaux monochromateurs permettant l'analyse simultanée de quatre éléments. La technique d'analyse par microsonde de Castaing consiste en la détection de rayonnement X émis par un solide après excitation de ses éléments par un faisceau d'électrons de hautes énergies. Pour les besoins de cette caractérisation, les grains de catalyseur sont enrobés dans des plots de résine époxy. Ces plots sont polis jusqu'à atteindre la coupe au diamètre des billes ou extrudés puis métallisés par dépôt de carbone en évaporateur métallique. La sonde électronique est balayée le long du diamètre de cinq billes ou extrudés pour obtenir le profil de répartition moyen des éléments constitutifs des solides. Cette méthode, bien connue de l'Homme du métier, est définie dans la publication de L. Sorbier *et al.* "Measurement of palladium crust thickness on catalyst by EPMA" Materials Science and Engineering 32 (2012). Elle permet d'établir le

profil de répartition d'un élément donné, ici le Nickel, au sein du grain. Par ailleurs, la concentration en Ni est définie pour chaque mesure et donc pour chaque pas d'analyse. La densité de Ni au sein du grain est donc définie comme la concentration de Ni par  $\text{mm}^3$ .

5 Le volume poreux total est mesuré par porosimétrie au mercure selon la norme ASTM D4284-92 avec un angle de mouillage de  $140^\circ$ , par exemple au moyen d'un appareil modèle Autopore III™ de la marque Micromeritics™.

10 La surface spécifique BET est mesurée par physisorption à l'azote selon la norme ASTM D3663-03, méthode décrite dans l'ouvrage Rouquerol F.; Rouquerol J.; Singh K. « Adsorption by Powders & Porous Solids: Principle, methodology and applications », Academic Press, 1999.

15 On définit également le diamètre médian mésoporeux comme étant le diamètre tel que tous les pores, parmi l'ensemble des pores constituant le volume mésoporeux, de taille inférieure à ce diamètre constituent 50% du volume mésoporeux total déterminé par intrusion au porosimètre à mercure.

20 On entend par « taille des particules de nickel » le diamètre des cristallites de nickel sous forme oxyde. Le diamètre des cristallites de nickel sous forme oxyde est déterminé par diffraction des rayons X, à partir de la largeur de la raie de diffraction située à l'angle  $2\theta=43^\circ$  (c'est-à-dire selon la direction cristallographique [200]) à l'aide de la relation de Scherrer. Cette méthode, utilisée en diffraction des rayons X sur des poudres ou échantillons polycristallins qui relie la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction à la taille des particules, est décrite en détail dans la référence : Appl. Cryst. (1978), 11, 102-113 « Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size », J. I. Langford and A. J. C. Wilson.

25 La teneur en nickel et en cuivre est mesurée par fluorescence X.

## 2. Catalyseur

30 L'invention porte sur un catalyseur comprenant du nickel et du cuivre, à raison de 1 et 50 % en poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur, et d'un second élément métallique de cuivre, à raison de 0,5 à 15 % en poids en élément cuivre par rapport au poids total du catalyseur, et un support d'alumine, ledit catalyseur étant caractérisé en ce que :

- le nickel est réparti à la fois sur une croûte en périphérie du support, et à cœur du support, l'épaisseur de croûte (appelée aussi ep1) étant comprise entre 2% et 15% du diamètre du catalyseur, de préférence entre 2,5% et 12% du diamètre du catalyseur, de façon encore plus préférée entre 3% et 10 % du diamètre du catalyseur et de façon encore plus préférée entre 3% et 7,5% du diamètre du catalyseur ;
- le ratio de densité en nickel entre la croûte et le cœur (appelé aussi ici  $d_{\text{croûte}}/d_{\text{cœur}}$ ) est supérieur strictement à 3, de préférence supérieur à 3,5 et de préférence compris entre 3,8 et 15 ;
- ladite croûte comprend plus de 25% en poids en élément nickel par rapport au poids total de nickel contenu dans le catalyseur, de préférence plus de 40% en poids, plus préférentiellement entre 45% et 90% en poids, et encore plus préférentiellement entre 60% et 90% en poids ;
- le ratio molaire entre le nickel et le cuivre est compris entre 0,5 et 5 mol/mol, de préférence compris entre 0,7 et 4,5 mol/mol, plus préférentiellement entre 0,9 et 4 mol/mol ;
- au moins une partie du nickel et du cuivre se présente sous la forme d'un alliage de nickel-cuivre, répondant avantageusement à la formule  $\text{Ni}_x\text{Cu}_y$  avec x compris entre 0,1 et 0,9 et y compris entre 0,1 et 0,9 ;
- la teneur en nickel comprise dans l'alliage cuivre-nickel est comprise entre 0,5 et 15% en poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur, de préférence entre 1 et 12% en poids, et plus préférentiellement entre 1 et 10% en poids ;
- la taille des particules de nickel, mesurée sous forme oxyde, dans le catalyseur est comprise entre 7 et 25 nm, de préférence entre 8 et 23 nm.

Avantageusement, l'intervalle de transition entre le cœur et la croûte du catalyseur (appelé aussi ici intervalle de transition cœur/croûte, ou ep2-ep1 d'après les notations de la figure 1), lié à la variation de la densité de nickel mesurée sur l'épaisseur du catalyseur depuis le bord du catalyseur jusqu'au centre du catalyseur, est très abrupte. De préférence, l'intervalle de transition cœur/ croûte est compris entre 0,05 % et 3 % du diamètre du catalyseur, de préférence entre 0,5 % et 2,5 % du diamètre du catalyseur.

La teneur en nickel dans ledit catalyseur selon l'invention est avantageusement comprise entre 1 et 50 % poids par rapport au poids total du catalyseur, plus préférentiellement entre 2 et 40 % poids et encore plus préférentiellement entre 3 et 35 % poids et encore plus préférentiellement 5 et 25% poids par rapport au poids total du catalyseur

La teneur en cuivre est comprise entre 0,5 et 15 % en poids en élément cuivre par rapport au poids total du catalyseur, de préférence comprise entre 0,5 et 12 % poids, de manière

préférée comprise entre 0,75 et 10 % poids, et encore plus préférentiellement entre 1 et 9 % en poids.

Le catalyseur selon l'invention peut être qualifié comme catalyseur « semi egg-shell » dans lequel la concentration du nickel est plus élevée en périphérie du support que dans le cœur du support, ladite concentration du nickel dans le cœur du support étant non nulle.

La surface spécifique du catalyseur est généralement comprise entre 10 m<sup>2</sup>/g et 200 m<sup>2</sup>/g, de préférence entre 25 m<sup>2</sup>/g et 110 m<sup>2</sup>/g, de façon plus préférée entre 40 m<sup>2</sup>/g et 100 m<sup>2</sup>/g.

Le volume poreux total du catalyseur est généralement compris entre 0,1 et 1 ml/g, de préférence compris entre 0,2 ml/g et 0,8 ml/g, et de manière particulièrement préférée compris entre 0,3 ml/g et 0,7 ml/g.

La taille des particules de nickel, mesurée sous forme oxyde, dans le catalyseur est comprise entre 7 et 25 nm, de préférence entre 8 et 23 nm.

La phase active du catalyseur ne comprend pas de métal du groupe VIB. Elle ne comprend notamment pas de molybdène ou de tungstène.

Ledit catalyseur (et le support utilisé pour la préparation du catalyseur) est sous forme de grains ayant avantageusement un diamètre compris entre 0,5 et 10 mm. Les grains peuvent avoir toutes les formes connues de l'Homme du métier, par exemple la forme de billes (ayant de préférence un diamètre compris entre 1 et 8 mm), d'extrudés, de tablettes, de cylindres creux. De préférence, le catalyseur (et le support utilisé pour la préparation du catalyseur) sont sous forme d'extrudés de diamètre compris entre 0,5 et 10 mm, de préférence entre 0,8 et 3,2 mm et de manière très préférée entre 1,0 et 2,5 mm et de longueur comprise entre 0,5 et 20 mm. On entend par « diamètre » des extrudés le diamètre du cercle circonscrit à la section droite de ces extrudés. Le catalyseur peut être avantageusement présenté sous la forme d'extrudés cylindriques, multilobés, trilobés ou quadrilobés. De préférence sa forme sera trilobée ou quadrilobée. La forme des lobes pourra être ajustée selon toutes les méthodes connues de l'art antérieur.

### 3. Support

Les caractéristiques de l'alumine, mentionnées dans cette section, correspondent aux caractéristiques de l'alumine avant imprégnation de la phase active de nickel, i.e. le support d'alumine obtenu à l'issue de l'étape c) du procédé de préparation du catalyseur selon l'invention.

Selon l'invention, le support est une alumine c'est-à-dire que le support comporte au moins 95%, de préférence au moins 98%, et de manière particulièrement préférée au moins 99% poids d'alumine par rapport au poids du support. L'alumine présente généralement une structure cristallographique du type alumine delta, gamma ou thêta, seule ou en mélange.

- 5 Selon l'invention, le support d'alumine, peut comprendre des impuretés telles que les oxydes de métaux des groupes IIA, IIIB, IVB, IIB, IIIA, IVA selon la classification CAS, de préférence la silice, le dioxyde de titane, le dioxyde de zirconium, l'oxyde de zinc, l'oxyde de magnésium et l'oxyde de calcium, ou encore des métaux alcalins, de préférence le lithium, le sodium ou le potassium, et/ou les alcalino-terreux, de préférence le magnésium, le calcium, le strontium
- 10 ou le baryum ou encore du soufre.

Avantageusement, la teneur en soufre du support d'alumine est comprise entre 0,001% et 2% poids par rapport au poids total du support d'alumine, et la teneur en sodium dudit support d'alumine est comprise entre 0,001% et 2% poids par rapport au poids total dudit gel d'alumine.

- 15 La surface spécifique de l'alumine est généralement comprise entre 10 m<sup>2</sup>/g et 250 m<sup>2</sup>/g, de préférence entre 30 m<sup>2</sup>/g et 200 m<sup>2</sup>/g, de façon plus préférée entre 50 m<sup>2</sup>/g et 150m<sup>2</sup>/g. Le volume poreux de l'alumine est généralement compris entre 0,1 ml/g et 1,2 ml/g, de préférence compris entre 0,3 ml/g et 0,9 ml/g, et de manière très préférée compris entre 0,5 ml/g et 0,9 ml/g.

20

### **Procédé de préparation du catalyseur**

Un autre objet selon l'invention concerne un procédé de préparation d'un catalyseur selon l'invention comprenant au moins les étapes suivantes :

- a) on approvisionne un gel d'alumine ;
- 25 b) on met en forme le gel d'alumine de l'étape a) ;
- c) on soumet le gel d'alumine mis en forme obtenu à l'issue de l'étape b) à un traitement thermique comprenant au moins une étape de traitement hydrothermal dans un autoclave en présence d'une solution acide, à une température comprise entre 100 et 800°C, et au moins une étape de calcination, à une température comprise entre 400 et
- 30 1500°C, réalisée après l'étape de traitement hydrothermal, pour obtenir un support d'alumine ;
- d) on réalise l'enchaînement des sous-étapes suivantes :
- d1) on met en contact le support d'alumine avec au moins un précurseur de nickel pour obtenir un précurseur de catalyseur,

d2) on sèche le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape d1) à une température inférieure à 250°C ;

d2') optionnellement, on réalise un traitement thermique du précurseur de catalyseur séché obtenu à l'issue de l'étape d2) à une température comprise entre 250 et 1000°C pour obtenir un précurseur de catalyseur calciné ;

d3) on met en contact le précurseur de catalyseur séché obtenu à l'issue de l'étape d2) (éventuellement calciné obtenu à l'issue de l'étape d2') avec au moins une solution contenant au moins un additif organique choisi parmi les aldéhydes renfermant 1 à 14 atomes de carbone par molécule, les cétones ou polycétones renfermant 3 à 18 atomes de carbone par molécule, les éthers et les esters renfermant 2 à 14 atomes de carbone par molécule, les alcools ou polyalcools renfermant 1 à 14 atomes de carbone par molécule et les acides carboxyliques ou polyacides carboxyliques renfermant 1 à 14 atomes de carbone par molécule, le ratio molaire entre l'additif organique et le nickel étant supérieur à 0,05 mol/mol ;

d4) on réalise un traitement hydrothermal du précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape d3) à une température comprise entre 100 et 200°C pendant une durée comprise entre 30 minutes et 5 heures sous flux gazeux comprenant entre 5 et 650 grammes d'eau par kg de gaz sec ;

d5) optionnellement, on réalise une étape de séchage entre 50 et 200°C du précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape d4) sous flux gazeux comprenant une quantité d'eau inférieure strictement à 5 grammes d'eau par kilogramme de gaz sec ;

e) on réalise l'enchaînement des sous-étapes suivantes :

e1) on met en contact le support d'alumine avec au moins une solution contenant au moins un précurseur de cuivre et un précurseur de nickel à une concentration en nickel voulue pour obtenir sur le catalyseur final une teneur comprise entre 0,5 et 15 % poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur final ;

e2) on réalise au moins une étape de séchage du précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape e1) à une température inférieure à 250°C ;

e3) optionnellement, on réalise un traitement thermique du précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape e2) à une température comprise entre 250 et 1000°C, en présence ou non d'eau ;

les étapes d) et e) étant réalisées séparément dans un ordre indifférent,

f) on réduit le précurseur de catalyseur issu des étapes d) et e), ou e) et d), par mise en contact dudit précurseur de catalyseur avec un gaz réducteur à une température supérieure ou égale à 150°C et inférieure à 250°C.

L'ordre des étapes de a) à f) n'est pas permutable, à l'exception des 2 étapes d) et e) qui sont permutable entre-elles.

Des étapes intermédiaires peuvent s'intercaler (notamment des étapes de séchages supplémentaires) et certaines étapes peuvent être effectuées plusieurs fois de suite (par exemple l'étape d1). Enfin, il est possible d'ajouter des étapes supplémentaires avant utilisation du catalyseur à l'issue de l'étape f).

De préférence, on réalise une étape de séchage puis une étape de calcination à l'issue de l'étape b) de mise en forme (mais avant la réalisation de l'étape c).

De préférence, les étapes les étapes d2') et d5) ne sont pas optionnelles.

De préférence l'étape d) et effectuée avant l'étape e).

Les étapes a) à f) dudit procédé de préparation sont décrites en détail ci-après.

#### Etape a) – Gel d'alumine

Le catalyseur selon l'invention comprend un support alumine qui est obtenu à partir d'une alumine gel (ou gel d'alumine) qui comprend essentiellement un précurseur du type oxy(hydroxyde) d'aluminium (AlO(OH)) – également dénommé boehmite.

Selon l'invention, le gel d'alumine (ou autrement dénommé gel de boehmite) est synthétisé par précipitation de solutions basiques et/ou acides de sels d'aluminium induite par changement de pH ou tout autre méthode connue de l'Homme de métier (P. Euzen, P. Raybaud, X. Krokidis, H. Toulhoat, J.L. Le Loarer, J.P. Jolivet, C. Froidefond, Alumina, in Handbook of Porous Solids, Eds F. Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2002, pp. 1591-1677).

Généralement la réaction de précipitation est effectuée à une température comprise entre 5°C et 80°C et à un pH compris entre 6 et 10. De manière préférée la température est comprise entre 35°C et 70°C et le pH est compris entre 6 et 10.

Selon un mode de réalisation, l'alumine gel est obtenue par mise en contact d'une solution aqueuse d'un sel acide d'aluminium avec une solution basique. Par exemple le sel acide d'aluminium est choisi dans le groupe constitué par le sulfate d'aluminium, le nitrate d'aluminium ou le chlorure d'aluminium et de manière préférée, ledit sel acide est le sulfate d'aluminium. La solution basique est préférentiellement choisi parmi la soude ou la potasse.

Alternativement, on peut mettre en contact une solution alcaline de sels d'aluminium qui peuvent être choisis dans le groupe constitué par l'aluminate de sodium et l'aluminate de potassium avec une solution acide. Dans une variante très préférée, le gel est obtenu par mise en contact d'une solution d'aluminate de sodium avec de l'acide nitrique. La solution

d'aluminate de sodium présente avantageusement une concentration comprise entre  $10^{-5}$  et  $10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> et de manière préférée cette concentration est comprise entre  $10^{-4}$  et  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>. Selon un autre mode de réalisation, l'alumine gel est obtenue par mise en contact d'une solution aqueuse de sels acides d'aluminium avec une solution alcaline de sels d'aluminium.

5

Etape b) – Mise en forme du support

Le support peut avantageusement être mis en forme par toute technique connue de l'Homme du métier. La mise en forme peut être réalisée par exemple par malaxage-extrusion, par pastillage, par la méthode de la coagulation en goutte (oil-drop), par granulation au plateau tournant ou par toute autre méthode bien connue de l'Homme du métier. Les catalyseurs selon l'invention peuvent éventuellement être fabriqués et employés sous la forme d'extrudés, de tablettes, de billes. La méthode de mise en forme avantageuse selon l'invention est l'extrusion et les formes d'extrudés préférées sont cylindriques, cylindriques torsadées ou multilobées (2, 3, 4 ou 5 lobes par exemple).

15

Dans un mode de réalisation particulier, le gel d'alumine obtenu à l'issue de l'étape a) est soumis à une étape de malaxage de préférence dans un milieu acide. L'acide mis en œuvre peut être par exemple de l'acide nitrique. Cette étape est réalisée au moyen d'outils connus tels que des malaxeurs bras en Z, des malaxeurs à meules, des mono ou bi-vis continues permettant la transformation du gel en un produit ayant la consistance d'une pâte. Selon un mode de réalisation avantageux, on apporte un ou plusieurs composés dits "agents porogènes" dans le milieu de malaxage. Ces composés présentent la propriété de se dégrader par chauffage et créer ainsi une porosité dans le support. Par exemple on peut utiliser comme composés porogènes la farine de bois, le charbon de bois, des goudrons, des matières plastiques. La pâte ainsi obtenue après malaxage est passée au travers d'une filière d'extrusion. Généralement les extrudés ont un diamètre compris 0,5 et 10 mm, de préférence entre 0,8 et 3,2 mm et de manière très préférée entre 1,0 et 2,5 mm et de longueur comprise entre 0,5 et 20 mm. Ces extrudés peuvent être de forme cylindrique, multilobée (par exemple trilobée ou quadrilobée).

25

Après sa mise en forme, le support est éventuellement séché avant de subir le traitement hydrothermal selon l'étape c) du procédé. Par exemple le séchage est effectué à une température comprise entre 50 et 200°C. Le support séché est éventuellement calciné avant de subir le traitement hydrothermal selon l'étape c) du procédé. Par exemple, la calcination est effectuée à une température comprise entre 200 et 1000°C, en présence ou non d'un flux d'air contenant jusqu'à 150 d'eau par kilogramme d'air sec.

30

Etape c) – Traitement thermique

Le support obtenu à l'issue de l'étape b) subit ensuite une étape de traitement thermique qui permet de lui conférer des propriétés physiques répondant à l'application envisagée.

On désigne par le terme "traitement hydrothermal", un traitement par passage en autoclave en présence d'eau à une température supérieure à la température ambiante.

Au cours de ce traitement hydrothermal, on peut traiter de différentes manières l'alumine mise en forme. Ainsi, on peut imprégner l'alumine d'une solution acide, préalablement à son passage à l'autoclave, le traitement hydrothermal de l'alumine pouvant être fait soit en phase vapeur, soit en phase liquide, cette phase vapeur ou liquide de l'autoclave pouvant être acide ou non. Cette imprégnation, avant le traitement hydrothermal, peut être effectuée à sec ou par immersion de l'alumine dans une solution aqueuse acide. Par imprégnation à sec, on entend une mise en contact de l'alumine avec un volume de solution inférieur ou égal au volume poreux total de l'alumine traitée. De préférence, l'imprégnation est réalisée à sec.

On peut également traiter le support extrudé sans imprégnation préalable par une solution acide, l'acidité étant dans ce cas apportée par le liquide aqueux de l'autoclave.

La solution aqueuse acide comprend au moins un composé acide permettant de dissoudre au moins une partie de l'alumine des extrudés. On entend par "composé acide permettant de dissoudre au moins une partie de l'alumine des extrudés", tout composé acide qui, mis en contact avec les extrudés d'alumine, réalise la mise en solution d'au moins une partie des ions aluminium. L'acide doit, de préférence, dissoudre au moins 0,5 % en poids d'alumine des extrudés d'alumine.

De préférence, cet acide est choisi parmi les acides forts tels que l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, l'acide perchlorique, l'acide sulfurique ou un acide faible mis en œuvre à une concentration telle que sa solution aqueuse présente un pH inférieur à 4, tel que l'acide acétique, ou un mélange de ces acides.

Selon un mode préféré, on réalise le traitement hydrothermal en présence d'acide nitrique et d'acide acétique pris seul ou en mélange. L'autoclave est de préférence un autoclave à panier rotatif tel que celui défini dans la demande de brevet EP-A-0 387 109.

Le traitement hydrothermal peut également être réalisé sous pression de vapeur saturante ou sous une pression partielle de vapeur d'eau au moins égale à 70 % de la pression de vapeur saturante correspondant à la température de traitement.

De préférence le traitement hydrothermal est conduit à une température comprise entre 100 et 800°C, de préférence entre 200 et 700°C, de préférence entre 30 minutes et 8 heures, plus préférentiellement entre 30 minutes et 3 heures.

De préférence, l'étape de calcination qui a lieu après le traitement hydrothermal par passage en autoclave se déroule à une température généralement comprise entre 400 et 1500°C, de

préférence entre 800 et 1300°C, de préférence pendant 1 et 5 heures sous air dont la teneur en eau est généralement comprise entre 0 et 700 g d'eau par kilogramme d'air sec.

A l'issue de l'étape c), l'alumine obtenue présente les propriétés texturales spécifiques telles que décrites ci-avant.

5

Etape d)

L'étape d) comprend les sous-étapes suivantes.

Etape d1) – Mise en contact du support avec un précurseur de la phase active de nickel

10 La mise en contact du support avec une solution contenant un précurseur de la phase active de nickel, conformément à la mise en œuvre de l'étape d1), peut être réalisée par imprégnation, à sec ou en excès, ou encore par dépôt – précipitation, selon des méthodes bien connues de l'Homme du métier.

15 Ladite étape d1) est préférentiellement réalisée par imprégnation du support consistant par exemple en la mise en contact du support avec au moins une solution aqueuse contenant un précurseur de nickel. Le pH de ladite solution pourra être modifié par l'ajout éventuel d'un acide ou d'une base.

20 De manière préférée, ladite étape d1) est réalisée par imprégnation à sec, laquelle consiste à mettre en contact le support avec au moins une solution, contenant, de préférence constituée de, au moins un précurseur du nickel, dont le volume de la solution est compris entre 0,25 et 1,5 fois le volume poreux du support à imprégner.

25 De manière préférée, ledit précurseur de nickel est introduit en solution aqueuse, par exemple sous forme de nitrate, de carbonate, d'acétate, de chlorure, d'oxalate, de complexes formés par un polyacide ou un acide-alcool et ses sels, de complexes formés avec les acétylacétonates, ou de tout autre dérivé inorganique soluble en solution aqueuse, laquelle est mise en contact avec ledit support. De manière préférée, on utilise avantageusement comme précurseur de nickel, le nitrate de nickel, le chlorure de nickel, l'acétate de nickel ou le hydroxycarbonate de nickel. De manière très préférée, le précurseur de nickel est le nitrate de nickel.

30 Selon une autre variante, la solution aqueuse peut contenir de l'ammoniaque ou des ions ammonium  $\text{NH}_4^+$ .

La concentration en nickel en solution est ajustée selon le type imprégnation (imprégnation à sec ou en excès) et le volume poreux du support de façon à obtenir pour le catalyseur supporté, une teneur en nickel comprise entre 1 et 50 % poids en élément nickel par rapport

au poids total du catalyseur, plus préférentiellement entre 2 et 45 % poids et encore plus préférentiellement entre 3 et 35 % poids et encore plus préférentiellement 5 et 25 % poids.

#### Etape d2) - Séchage

5 L'étape de séchage est effectuée sous flux gazeux comprenant une quantité d'eau inférieure à 150 grammes d'eau par kilogramme de gaz sec, de préférence inférieure à 50 g d'eau par kilogramme de gaz sec, à une température inférieure à 250°C, de préférence comprise entre 15 et 240°C, plus préférentiellement entre 30 et 220°C, encore plus préférentiellement entre 10 50 et 200°C, et de manière encore plus préférentielle entre 70 et 180°C, pendant une durée typiquement comprise entre 10 minutes et 24 heures. Des durées plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessairement d'amélioration.

Le gaz peut contenir de l'oxygène, de l'azote ou un gaz inerte et de préférence le gaz est l'air.

#### 15 Etape d2') Calcination (optionnelle)

L'étape de calcination optionnelle est effectuée sous flux gazeux comprenant une quantité d'eau inférieure à 150 grammes d'eau par kilogramme de gaz sec, de préférence inférieure à 50 g d'eau par kilogramme de gaz sec, à une température comprise entre 250°C et 1000°C, de préférence entre 250 et 750°C. La durée de ce traitement thermique est généralement 20 comprise entre 15 minutes et 10 heures. Des durées plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessairement d'amélioration.

Le gaz peut contenir de l'oxygène, de l'azote ou un gaz inerte et de préférence le gaz est de l'air.

25 A l'issue des étapes d2) ou d2'), le nickel est réparti de façon homogène sur le support.

#### Etape d3) - Additif

Selon l'étape d3) du procédé de préparation du catalyseur, on met en contact le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape d2), éventuellement à l'issue de l'étape d2'), avec 30 au moins une solution comprenant au moins un additif organique choisi parmi les aldéhydes renfermant de 1 à 14 atomes de carbone par molécule (de préférence de 2 à 12), les cétones ou polycétones renfermant de 3 à 18 (de préférence de 3 à 12) atomes de carbone par molécule, les éthers ou les esters renfermant de 2 à 14 (de préférence de 3 à 12) atomes de carbone par molécule, les alcools ou polyalcools renfermant de 1 à 14 (de 35 préférence de 2 à 12) atomes de carbone par molécule et les acides carboxyliques ou polyacides carboxyliques renfermant de 1 à 14 (de préférence de 1 à 12) atomes de carbone

par molécule. L'additif organique peut être composé d'une combinaison des différents groupes fonctionnels cités ci-dessus.

De préférence, l'additif organique est choisi parmi l'acide formique HCOOH, le formaldéhyde CH<sub>2</sub>O, l'acide acétique CH<sub>3</sub>COOH, l'acide citrique, l'acide oxalique, l'acide glycolique (HOOC-CH<sub>2</sub>-OH), l'acide malonique (HOOC-CH<sub>2</sub>-COOH), l'éthanol, le méthanol, le formiate d'éthyle HCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, le formiate de méthyle HCOOCH<sub>3</sub>, le paralaldéhyde (CH<sub>3</sub>-CHO)<sub>3</sub>, l'acétaldéhyde C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, l'acide gamma-valérolactone (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>), le glucose, le sorbitol et le trioxane.

De manière particulièrement préférée, l'additif organique est l'acide formique.

10 Il est essentiel que l'étape d'ajout de l'additif organique sur le catalyseur (étape d3)) soit réalisée après l'étape de mise en contact du support avec le précurseur de la phase active de nickel.

De manière préférée, ladite étape d3) est réalisée par imprégnation du précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de la mise en œuvre de l'étape d2) ou de l'étape d2'), avec une solution comprenant au moins un additif organique tel que cité ci-avant. L'imprégnation est généralement effectuée en solution aqueuse ou en solution organique ou en suspension dans la solution aqueuse ou organique, de préférence en solution aqueuse. Lorsque l'on opère en solution ou suspension organique, on utilisera à titre de solvant organique de préférence un alcool ou polyalcool, glycol ou polyglycol.

20 De manière préférée, ladite étape d3) est réalisée par imprégnation à sec, laquelle consiste à mettre en contact le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de la mise en œuvre de l'étape d2) ou de l'étape d2'), avec une solution comprenant au moins un additif organique tel que cité ci-avant, dont le volume de la solution est compris entre 0,25 et 1,5 fois le volume poreux du précurseur de catalyseur à imprégner.

25 L'imprégnation est généralement réalisée à une température entre 0 et 50°C, de préférence entre 10 et 40°C, et de manière particulièrement préférée à température ambiante.

Selon l'invention, le ratio molaire entre l'additif organique et le nickel est supérieur à 0,05 mol/mol, de préférence compris entre 0,1 et 5 mol/mol, plus préférentiellement compris entre 0,12 et 3 mol/mol, et de façon encore plus préférée compris entre 0,15 et 2,5 mol/mol.

30

#### Etape d4) – Traitement hydrothermal

Selon l'étape d4) du procédé de préparation du catalyseur selon l'invention, on effectue un traitement hydrothermal du produit issu de l'étape d3) à une température comprise entre 100°C et 200°C, de préférence entre 130°C et 170°C, et plus particulièrement autour

de 150°C, sous flux gazeux comprenant entre 5 et 650 grammes d'eau par kilogramme de gaz sec, de préférence entre 7 et 150 grammes d'eau par kilogramme de gaz sec, de façon encore plus préférée entre 10 et 50 grammes d'eau par kilogramme de gaz sec. Le gaz peut contenir de l'oxygène, de l'azote ou un gaz inerte et de préférence le gaz est de l'air.

- 5 La durée du traitement hydrothermal est généralement entre 30 minutes et 5 heures, de préférence entre 1 à 3 heures.

#### Etape d5) - Séchage (optionnelle)

- 10 L'étape d4) peut être suivie d'une étape d5) de séchage entre 50 et 200°C sous flux gazeux comprenant une quantité d'eau inférieure strictement à 5 grammes d'eau par kilogramme de gaz sec, avantageusement pendant une durée comprise entre 30 minutes et 5 heures, de préférence entre 1 à 3 heures.

Le gaz peut contenir de l'oxygène, de l'azote ou un gaz inerte et de préférence le gaz est de l'air.

- 15 A l'issue de l'étape d4) ou éventuellement de l'étape d5), on obtient un catalyseur «semi egg-shell » tel que représenté schématiquement en figure 1 et dont les caractéristiques sont décrites ci-dessus.

#### Etape e)

- 20 L'étape e) comprend les sous-étapes suivantes.

#### Etape e1) Mise en contact d'un précurseur de nickel et d'un précurseur de cuivre

- 25 Le dépôt du nickel et du cuivre sur le support d'alumine peut être réalisé par imprégnation, à sec ou en excès, ou encore par dépôt – précipitation, selon des méthodes bien connues de l'Homme du métier.

- Ladite étape e1) est préférentiellement réalisée par imprégnation du précurseur de catalyseur consistant par exemple en la mise en contact dudit support avec au moins une solution, aqueuse ou organique (par exemple le méthanol ou l'éthanol ou le phénol ou l'acétone ou le toluène ou le diméthylsulfoxyde (DMSO)) ou bien constituée d'un mélange  
30 d'eau et d'au moins un solvant organique, comprenant, de préférence étant constituée de, au moins un précurseur de nickel et au moins un précurseur de cuivre au moins partiellement à l'état dissous, ou encore en la mise en contact dudit précurseur de catalyseur avec au moins une solution colloïdale comprenant, de préférence étant constituée de, au moins un précurseur du nickel et d'un précurseur de cuivre sous forme oxydées (nanoparticules  
35 d'oxyde, d'oxy(hydroxyde) ou d'hydroxyde du nickel et de cuivre) ou sous forme réduites

(nanoparticules métalliques du nickel et de cuivre à l'état réduit). De préférence, la solution est aqueuse. Le pH de cette solution peut être modifié par l'ajout éventuel d'un acide ou d'une base.

De manière préférée, ladite étape e1) est réalisée par imprégnation à sec, laquelle consiste à mettre en contact le support du précurseur de catalyseur avec une solution, comprenant, de préférence constituée de, au moins un précurseur du nickel et au moins un précurseur de cuivre, dont le volume de la solution est compris entre 0,25 et 1,5 fois le volume poreux du support à imprégner.

Lorsque le précurseur de nickel est introduit en solution aqueuse, on utilise avantagusement un précurseur de nickel sous forme de nitrate, de carbonate, d'acétate, de chlorure, d'hydroxyde, d'hydroxycarbonate, d'oxalate, de sulfate, de formiate, de complexes formés par un polyacide ou un acide-alcool et ses sels, de complexes formés avec les acétylacétonates, de complexes tétrammine ou hexamine, ou encore de tout autre dérivé inorganique soluble en solution aqueuse, laquelle est mise en contact avec ledit précurseur de catalyseur. De manière préférée, on utilise avantagusement comme précurseur de nickel, le nitrate de nickel, l'hydroxyde de nickel, le carbonate de nickel, le chlorure de nickel, ou le hydroxycarbonate de nickel. De manière très préférée, le précurseur de nickel est le nitrate de nickel, le carbonate de nickel ou le hydroxyde de nickel.

Lorsque le précurseur de cuivre est introduit en solution aqueuse, on utilise avantagusement un précurseur de cuivre sous forme minérale ou organique. Sous forme minérale, le précurseur de cuivre peut être choisi parmi l'acétate de cuivre, l'acétylacétonate de cuivre, le nitrate de cuivre, le sulfate de cuivre, le chlorure de cuivre, le bromure de cuivre, l'iodure de cuivre ou le fluorure de cuivre. De manière très préférée, le sel précurseur du cuivre est le nitrate de cuivre.

Selon l'invention, le précurseur de nickel est approvisionnée à l'étape e1) à une concentration voulue pour obtenir sur le catalyseur final (i.e. obtenu à l'issue de l'étape f) de réduction ou de l'étape g) de passivation si cette dernière est effectuée) une teneur comprise entre 0,5 et 10 % poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur final, de préférence entre 0,5 et 8% en poids, plus préférentiellement entre 1 et 7% en poids, encore plus préférentiellement entre 1 et 5% en poids.

Les quantités du ou des précurseurs de cuivre introduites dans la solution selon l'étape e1) sont choisies de telle manière que la teneur totale en cuivre est comprise entre 0,5 et 15 % en poids en élément cuivre par rapport au poids total du catalyseur final (i.e. obtenu à l'issue de l'étape f) de réduction ou de l'étape g) de passivation si cette dernière est effectuée), de

préférence comprise entre 0,5 et 12 % poids, de manière préférée comprise entre 0,75 et 10 % poids, et encore plus préférentiellement entre 1 et 9% en poids.

### Etape e2) Séchage du support imprégné

5 L'étape e2) de séchage du support imprégné est effectuée à une température inférieure à 250°C, de préférence comprise entre 15 et 180°C, plus préférentiellement entre 30 et 160°C, encore plus préférentiellement entre 50 et 150°C, et de manière encore plus préférentielle entre 70 et 140°C, typiquement pendant une durée comprise entre 10 minutes et 24 heures. Des durées plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas  
10 nécessairement d'amélioration.

L'étape de séchage peut être effectuée par toute technique connue de l'Homme du métier. Elle est avantageusement effectuée sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène ou sous un mélange de gaz inerte et d'oxygène. Elle est avantageusement effectuée à pression atmosphérique ou à pression réduite. De manière  
15 préférée, cette étape est réalisée à pression atmosphérique et en présence d'air ou d'azote.

### e3) Traitement thermique du catalyseur séché (étape optionnelle)

Le précurseur de catalyseur séché peut subir une étape complémentaire de traitement thermique, avant l'étape f) de réduction, à une température comprise entre 250 et 1000°C et de préférence entre 250 et 750°C, typiquement pendant une durée comprise entre 15  
20 minutes et 10 heures, sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène, en présence d'eau ou non. Des durées de traitement plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessaire d'amélioration.

On entend par « traitement thermique » le traitement en température respectivement sans présence ou en présence d'eau. Dans ce dernier cas, le contact avec la vapeur d'eau peut  
25 se dérouler à pression atmosphérique ou en pression autogène. Plusieurs cycles combinés sans présence ou avec présence d'eau peuvent être réalisés. Après ce ou ces traitement(s), le précurseur de catalyseur comprend du nickel sous forme oxyde, c'est-à-dire sous forme NiO.

En cas de présence d'eau, la teneur en eau est de préférence comprise entre 150 et 900  
30 grammes par kilogramme d'air sec, et de manière encore plus préférée, entre 250 et 650 grammes par kilogramme d'air sec.

Etape f) Réduction par un gaz réducteur

Préalablement à l'utilisation du catalyseur dans le réacteur catalytique et la mise en œuvre d'un procédé d'hydrogénation, on effectue une étape de traitement réducteur f) en présence d'un gaz réducteur de manière à obtenir un catalyseur comprenant du nickel au moins partiellement sous forme métallique. Cette étape est avantageusement réalisée *in-situ* c'est-à-dire après le chargement du catalyseur dans un réacteur d'hydrogénation. Ce traitement permet d'activer ledit catalyseur et de former des particules métalliques, en particulier du nickel à l'état zéro valent. La réalisation *in-situ* du traitement réducteur du catalyseur permet de s'affranchir d'une étape supplémentaire de passivation du catalyseur par un composé oxygéné ou par le CO<sub>2</sub>, ce qui est nécessairement le cas lorsque le catalyseur est préparé en réalisant un traitement réducteur *ex-situ*, c'est-à-dire en dehors du réacteur utilisé pour l'hydrogénation de composés aromatiques ou polyaromatiques. En effet, lorsque le traitement réducteur est réalisé *ex-situ*, il est nécessaire de réaliser une étape de passivation afin de préserver la phase métallique du catalyseur en présence d'air (lors des opérations de transport et de chargement du catalyseur dans le réacteur d'hydrogénation), puis de réaliser une étape nouvelle étape de réduction du catalyseur.

Le gaz réducteur est de préférence l'hydrogène. L'hydrogène peut être utilisé pur ou en mélange (par exemple un mélange hydrogène/azote, hydrogène/argon, hydrogène/méthane). Dans le cas où l'hydrogène est utilisé en mélange, toutes les proportions sont envisageables.

Selon un aspect essentiel du procédé de préparation selon l'invention, ledit traitement réducteur est réalisé à une température supérieure ou égale à 150°C et inférieure à 250°C, de préférence comprise entre 160 et 230°C, et plus préférentiellement entre 170 et 220°C. La durée du traitement réducteur est comprise entre 5 minutes et moins de 5 heures, de préférence entre 10 minutes et 4 heures, et encore plus préférentiellement entre 10 minutes et 110 minutes.

La présence de l'alliage de nickel-cuivre au moins partiellement sous forme réduite permet de recourir à des conditions opératoires de réduction de la phase active de nickel moins sévères que dans l'art antérieur et permet ainsi de réaliser directement l'étape de réduction au sein du réacteur dans lequel on souhaite réaliser l'hydrogénation de composés insaturés ou aromatiques.

Par ailleurs, la présence de cuivre dans le catalyseur permet de conserver une bonne activité du catalyseur et une bonne durée de vie du catalyseur lorsque ce dernier est mis en contact avec une charge hydrocarbonée comprenant du soufre. En effet, par rapport au

nickel, le cuivre présent dans le catalyseur capte plus facilement les composés soufrés compris dans la charge, ce qui limite l'empoisonnement irréversible des sites actifs. La montée en température jusqu'à la température de réduction désirée est généralement lente, par exemple fixée entre 0,1 et 10°C/min, de préférence entre 0,3 et 7°C/min.

- 5 Le débit d'hydrogène, exprimé en L/heure/gramme de précurseur de catalyseur est compris entre 0,01 et 100 L/heure/gramme de catalyseur, de préférence entre 0,05 et 10 L/heure/gramme de précurseur de catalyseur, de façon encore plus préférée entre 0,1 et 5 L/heure/gramme de précurseur de catalyseur.

#### Etape g) Passivation (optionnelle)

- 10 Le catalyseur préparé selon le procédé selon l'invention peut avantageusement subir une étape de passivation par un composé soufré qui permet d'améliorer la sélectivité des catalyseurs et d'éviter les emballements thermiques lors des démarrages de catalyseurs neufs (« *run-away* » selon la terminologie anglo-saxonne). La passivation consiste généralement à empoisonner irréversiblement par le composé soufré les sites actifs les plus virulents du nickel qui existent sur le catalyseur neuf et donc à atténuer l'activité du catalyseur en faveur de sa sélectivité. L'étape de passivation est réalisée par la mise en œuvre de méthodes connues de l'Homme du métier
- 15

- L'étape de passivation par un composé soufré est généralement effectuée à une température comprise entre 20 et 350°C, de préférence entre 40 et 200°C, pendant 10 à 240 minutes. Le composé soufré est par exemple choisi parmi les composés suivants: thiophène, thiophane, alkylmonosulfures tels que diméthylsulfure, diéthylsulfure, dipropylsulfure et propylméthylsulfure ou encore un disulfure organique de formule HO-R<sub>1</sub>-S-S-R<sub>2</sub>-OH tel que le di-thio-di-éthanol de formule HO-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-S-S-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-OH (appelé souvent DEODS). La teneur en soufre est généralement comprise entre 0,1 et 2 % poids dudit élément par rapport au poids total du catalyseur.
- 20
- 25

Dans un mode de réalisation selon l'invention, la préparation du catalyseur est effectuée ex-situ, c'est-à-dire avant chargement du catalyseur dans l'unité réactionnelle du procédé d'hydrogénation sélective ou d'hydrogénation des aromatiques.

#### 30 **Procédé d'hydrogénation sélective**

La présente invention a également pour objet un procédé d'hydrogénation sélective de composés polyinsaturés contenant au moins 2 atomes de carbone par molécule, tels que les dioléfiniques et/ou les acétyléniques et/ou les alcénylaromatiques, aussi appelés styréniques, contenus dans une charge d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal

à 300°C, lequel procédé étant réalisé à une température comprise entre 0 et 300°C, à une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,1 et 200 h<sup>-1</sup> lorsque le procédé est réalisé en phase liquide, ou à un ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,5 et 1000 et à une vitesse volumique horaire entre 100 et 40000 h<sup>-1</sup> lorsque le procédé est réalisé en phase gazeuse, en présence d'un catalyseur obtenu par le procédé de préparation tel que décrit ci-avant dans la description.

Les composés organiques mono-insaturés tels que par exemple l'éthylène et le propylène, sont à la source de la fabrication de polymères, de matières plastiques et d'autres produits chimiques à valeur ajoutée. Ces composés sont obtenus à partir du gaz naturel, du naphta ou du gazole qui ont été traités par des procédés de vapocraquage ou de craquage catalytique. Ces procédés sont opérés à haute température et produisent, en plus des composés mono-insaturés recherchés, des composés organiques polyinsaturés tels que l'acétylène, le propadiène et le méthylacétylène (ou propyne), le 1-2-butadiène et le 1-3-butadiène, le vinylacétylène et l'éthylacétylène, et d'autres composés polyinsaturés dont le point d'ébullition correspond à la coupe C5+ (composés hydrocarbonés ayant au moins 5 atomes de carbone), en particulier des composés dioléfiniques ou styréniques ou indéniques. Ces composés polyinsaturés sont très réactifs et conduisent à des réactions parasites dans les unités de polymérisation. Il est donc nécessaire de les éliminer avant de valoriser ces coupes.

L'hydrogénation sélective est le principal traitement développé pour éliminer spécifiquement les composés polyinsaturés indésirables de ces charges d'hydrocarbures. Elle permet la conversion des composés polyinsaturés vers les alcènes ou aromatiques correspondants en évitant leur saturation totale et donc la formation des alcanes ou naphènes correspondants. Dans le cas d'essences de vapocraquage utilisées comme charge, l'hydrogénation sélective permet également d'hydrogéner sélectivement les alcénylaromatiques en aromatiques en évitant l'hydrogénation des noyaux aromatiques.

La charge d'hydrocarbures traitée dans le procédé d'hydrogénation sélective a un point d'ébullition final inférieur ou égal à 300°C et contient au moins 2 atomes de carbone par molécule et comprend au moins un composé polyinsaturé. On entend par « composés polyinsaturés » des composés comportant au moins une fonction acétylénique et/ou au moins une fonction diénique et/ou au moins une fonction alcénylaromatique.

Plus particulièrement, la charge est sélectionnée dans le groupe constitué par une coupe C2 de vapocraquage, une coupe C2-C3 de vapocraquage, une coupe C3 de vapocraquage, une coupe C4 de vapocraquage, une coupe C5 de vapocraquage et une essence de vapocraquage encore appelée essence de pyrolyse ou coupe C5+.

- 5 La coupe C2 de vapocraquage, avantageusement utilisée pour la mise en œuvre du procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention, présente par exemple la composition suivante : entre 40 et 95 % poids d'éthylène, de l'ordre de 0,1 à 5 % poids d'acétylène, le reste étant essentiellement de l'éthane et du méthane. Dans certaines coupes C2 de vapocraquage, entre 0,1 et 1 % poids de composés en C3 peut aussi être présent.
- 10 La coupe C3 de vapocraquage, avantageusement utilisée pour la mise en œuvre du procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention, présente par exemple la composition moyenne suivante : de l'ordre de 90 % poids de propylène, de l'ordre de 1 à 8 % poids de propadiène et de méthylacétylène, le reste étant essentiellement du propane. Dans certaines coupes C3, entre 0,1 et 2 % poids de composés en C2 et de composés en C4 peut aussi être présent.
- 15 Une coupe C2 - C3 peut aussi être avantageusement utilisée pour la mise en œuvre du procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention. Elle présente par exemple la composition suivante : de l'ordre de 0,1 à 5 % poids d'acétylène, de l'ordre de 0,1 à 3 % poids de propadiène et de méthylacétylène, de l'ordre de 30 % poids d'éthylène, de l'ordre de 5 % poids de propylène, le reste étant essentiellement du méthane, de l'éthane et du
- 20 propane. Cette charge peut aussi contenir entre 0,1 et 2 % poids de composés en C4.

La coupe C4 de vapocraquage, avantageusement utilisée pour la mise en œuvre du procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention, présente par exemple la composition massique moyenne suivante : 1 % poids de butane, 46,5 % poids de butène, 51 % poids de butadiène, 1,3 % poids de vinylacétylène et 0,2 % poids de butyne. Dans certaines coupes

25 C4, entre 0,1 et 2 % poids de composés en C3 et de composés en C5 peut aussi être présent.

La coupe C5 de vapocraquage, avantageusement utilisée pour la mise en œuvre du procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention, présente par exemple la composition suivante : 21 % poids de pentanes, 45 % poids de pentènes, 34 % poids de pentadiènes.

- 30 L'essence de vapocraquage ou essence de pyrolyse, avantageusement utilisée pour la mise en œuvre du procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention, correspond à une coupe hydrocarbonée dont la température d'ébullition est généralement comprise entre 0 et 300°C, de préférence entre 10 et 250°C. Les hydrocarbures polyinsaturés à hydrogéner présents

dans ladite essence de vapocraquage sont en particulier des composés dioléfiniques (butadiène, isoprène, cyclopentadiène...), des composés styréniques (styrène, alpha-méthylstyrène...) et des composés indéniques (indène...). L'essence de vapocraquage comprend généralement la coupe C5-C12 avec des traces de C3, C4, C13, C14, C15 (par exemple entre 0,1 et 3% poids pour chacune de ces coupes). Par exemple, une charge formée d'essence de pyrolyse a généralement une composition suivante: 5 à 30 % poids de composés saturés (paraffines et naphènes), 40 à 80 % poids de composés aromatiques, 5 à 20 % poids de mono-oléfines, 5 à 40 % poids de dioléfines, 1 à 20 % poids de composés alcénylaromatiques, l'ensemble des composés formant 100 %. Elle contient également de 0 à 1000 ppm poids de soufre, de préférence de 0 à 500 ppm poids de soufre.

De manière préférée, la charge d'hydrocarbures polyinsaturés traitée conformément au procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention est une coupe C2 de vapocraquage, ou une coupe C2-C3 de vapocraquage, ou une essence de vapocraquage.

Le procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention vise à éliminer lesdits hydrocarbures polyinsaturés présents dans ladite charge à hydrogéner sans hydrogéner les hydrocarbures monoinsaturés. Par exemple, lorsque ladite charge est une coupe C2, le procédé d'hydrogénation sélective vise à hydrogéner sélectivement l'acétylène. Lorsque ladite charge est une coupe C3, le procédé d'hydrogénation sélective vise à hydrogéner sélectivement le propadiène et le méthylacétylène. Dans le cas d'une coupe C4, on vise à éliminer le butadiène, le vinylacétylène (VAC) et le butyne, dans le cas d'une coupe C5, on vise à éliminer les pentadiènes. Lorsque ladite charge est une essence de vapocraquage, le procédé d'hydrogénation sélective vise à hydrogéner sélectivement lesdits hydrocarbures polyinsaturés présents dans ladite charge à traiter de manière à ce que les composés dioléfiniques soient partiellement hydrogénés en mono-oléfines et que les composés styréniques et indéniques soient partiellement hydrogénés en composés aromatiques correspondants en évitant l'hydrogénation des noyaux aromatiques.

La mise en œuvre technologique du procédé d'hydrogénation sélective est par exemple réalisée par injection, en courant ascendant ou descendant, de la charge d'hydrocarbures polyinsaturés et de l'hydrogène dans au moins un réacteur à lit fixe. Ledit réacteur peut être de type isotherme ou de type adiabatique. Un réacteur adiabatique est préféré. La charge d'hydrocarbures polyinsaturés peut avantageusement être diluée par une ou plusieurs réinjection(s) de l'effluent, issu dudit réacteur où se produit la réaction d'hydrogénation sélective, en divers points du réacteur, situés entre l'entrée et la sortie du réacteur afin de limiter le gradient de température dans le réacteur. La mise en œuvre technologique du procédé d'hydrogénation sélective selon l'invention peut également être avantageusement

réalisée par l'implantation d'au moins dudit catalyseur supporté dans une colonne de distillation réactive ou dans des réacteurs – échangeurs ou dans un réacteur de type slurry. Le flux d'hydrogène peut être introduit en même temps que la charge à hydrogéner et/ou en un ou plusieurs points différents du réacteur.

- 5 L'hydrogénation sélective des coupes C2, C2-C3, C3, C4, C5 et C5+ de vapocraquage peut être réalisée en phase gazeuse ou en phase liquide, de préférence en phase liquide pour les coupes C3, C4, C5 et C5+ et en phase gazeuse pour les coupes C2 et C2-C3. Une réaction en phase liquide permet d'abaisser le coût énergétique et d'augmenter la durée de cycle du catalyseur.
- 10 D'une manière générale, l'hydrogénation sélective d'une charge d'hydrocarbures contenant des composés polyinsaturés contenant au moins 2 atomes de carbone par molécule et ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 300°C s'effectue à une température comprise entre 0 et 300°C, à une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,1 et 10 et à une vitesse
- 15 volumique horaire (définie comme le rapport du débit volumique de charge sur le volume du catalyseur) comprise entre 0,1 et 200 h<sup>-1</sup> pour un procédé réalisé en phase liquide, ou à un ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,5 et 1000 et à une vitesse volumique horaire comprise entre 100 et 40000 h<sup>-1</sup> pour un procédé réalisé en phase gazeuse.
- 20 Dans un mode de réalisation selon l'invention, lorsqu'on effectue un procédé d'hydrogénation sélective dans lequel la charge est une essence de vapocraquage comportant des composés polyinsaturés, le ratio molaire (hydrogène)/(composés polyinsaturés à hydrogéner) est généralement compris entre 0,5 et 10, de préférence entre 0,7 et 5,0 et de manière encore plus préférée entre 1,0 et 2,0, la température est comprise entre 0 et 200°C,
- 25 de préférence entre 20 et 200 °C et de manière encore plus préférée entre 30 et 180°C, la vitesse volumique horaire (V.V.H.) est comprise généralement entre 0,5 et 100 h<sup>-1</sup>, de préférence entre 1 et 50 h<sup>-1</sup> et la pression est généralement comprise entre 0,3 et 8,0 MPa, de préférence entre 1,0 et 7,0 MPa et de manière encore plus préférée entre 1,5 et 4,0 MPa.
- Plus préférentiellement, on effectue un procédé d'hydrogénation sélective dans lequel la
- 30 charge est une essence de vapocraquage comportant des composés polyinsaturés, le ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) est compris entre 0,7 et 5,0, la température est comprise entre 20 et 200 °C, la vitesse volumique horaire (V.V.H.) est comprise généralement entre 1 et 50 h<sup>-1</sup> et la pression est comprise entre 1,0 et 7,0 MPa.

Encore plus préférentiellement, on effectue un procédé d'hydrogénation sélective dans lequel la charge est une essence de vapocraquage comportant des composés polyinsaturés, le ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) est compris entre 1,0 et 2,0, la température est comprise entre 30 et 180°C, la vitesse volumique horaire (V.V.H.) est comprise généralement entre 1 et 50 h<sup>-1</sup> et la pression est comprise entre 1,5 et 4,0 MPa.

Le débit d'hydrogène est ajusté afin d'en disposer en quantité suffisante pour hydrogéner théoriquement l'ensemble des composés polyinsaturés et de maintenir un excès d'hydrogène en sortie de réacteur.

Dans un autre mode de réalisation selon l'invention, lorsqu'on effectue un procédé d'hydrogénation sélective dans lequel la charge est une coupe C2 de vapocraquage et/ou une coupe C2-C3 de vapocraquage comportant des composés polyinsaturés, le ratio molaire (hydrogène)/(composés polyinsaturés à hydrogéner) est généralement compris entre 0,5 et 1000, de préférence entre 0,7 et 800, la température est comprise entre 0 et 300°C, de préférence entre 15 et 280 °C, la vitesse volumique horaire (V.V.H.) est comprise généralement entre 100 et 40000 h<sup>-1</sup>, de préférence entre 500 et 30000 h<sup>-1</sup> et la pression est généralement comprise entre 0,1 et 6,0 MPa, de préférence entre 0,2 et 5,0 MPa.

### **Procédé d'hydrogénation des aromatiques**

La présente invention a également pour objet un procédé d'hydrogénation d'au moins un composé aromatique ou polyaromatique contenu dans une charge d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 650°C, généralement entre 20 et 650°C, et de préférence entre 20 et 450°C. Ladite charge d'hydrocarbures contenant au moins un composé aromatique ou polyaromatique peut être choisi parmi les coupes pétrolières ou pétrochimiques suivantes : le reformat du reformage catalytique, le kérosène, le gazole léger, le gazole lourd, les distillats de craquage, tels que l'huile de recyclage de FCC, le gazole d'unité de cokéfaction, les distillats d'hydrocraquage.

La teneur en composés aromatiques ou polyaromatiques contenus dans la charge d'hydrocarbures traitée dans le procédé d'hydrogénation selon l'invention est généralement compris entre 0,1 et 80% en poids, de préférence entre 1 et 50% en poids, et de manière particulièrement préférée entre 2 et 35% en poids, le pourcentage étant basé sur le poids total de la charge d'hydrocarbures. Les composés aromatiques présents dans ladite charge d'hydrocarbures sont par exemple le benzène ou des alkylaromatiques tels que le toluène, l'éthylbenzène, l'o-xylène, le m-xylène, ou le p-xylène, ou encore des aromatiques ayant plusieurs noyaux aromatiques (polyaromatiques) tels que le naphthalène.

La teneur en soufre ou en chlore de la charge est généralement inférieure à 5000 ppm poids de soufre ou de chlore, de préférence inférieure à 100 ppm poids, et de manière particulièrement préférée inférieure à 10 ppm poids.

La mise en œuvre technologique du procédé d'hydrogénation des composés aromatiques ou polyaromatiques est par exemple réalisée par injection, en courant ascendant ou descendant, de la charge d'hydrocarbures et de l'hydrogène dans au moins un réacteur à lit fixe. Ledit réacteur peut être de type isotherme ou de type adiabatique. Un réacteur adiabatique est préféré. La charge d'hydrocarbures peut avantageusement être diluée par une ou plusieurs ré-injection(s) de l'effluent, issu dudit réacteur où se produit la réaction d'hydrogénation des aromatiques, en divers points du réacteur, situés entre l'entrée et la sortie du réacteur afin de limiter le gradient de température dans le réacteur. La mise en œuvre technologique du procédé d'hydrogénation des aromatiques selon l'invention peut également être avantageusement réalisée par l'implantation d'au moins dudit catalyseur supporté dans une colonne de distillation réactive ou dans des réacteurs - échangeurs ou dans un réacteur de type slurry. Le flux d'hydrogène peut être introduit en même temps que la charge à hydrogéner et/ou en un ou plusieurs points différents du réacteur.

L'hydrogénation des composés aromatiques ou polyaromatiques peut être réalisée en phase gazeuse ou en phase liquide, de préférence en phase liquide. D'une manière générale, l'hydrogénation des composés aromatiques ou polyaromatiques s'effectue à une température comprise entre 30 et 350°C, de préférence entre 50 et 325°C, à une pression comprise entre 0,1 et 20 MPa, de préférence entre 0,5 et 10 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(composés aromatiques à hydrogéner) entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,05 et 50 h<sup>-1</sup>, de préférence entre 0,1 et 10 h<sup>-1</sup> d'une charge d'hydrocarbures contenant des composés aromatiques ou polyaromatiques et ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 650°C, généralement entre 20 et 650°C, et de préférence entre 20 et 450°C.

Le débit d'hydrogène est ajusté afin d'en disposer en quantité suffisante pour hydrogéner théoriquement l'ensemble des composés aromatiques et de maintenir un excès d'hydrogène en sortie de réacteur.

La conversion des composés aromatiques ou polyaromatiques est généralement supérieure à 20% en mole, de préférence supérieure à 40% en mole, de manière plus préférée supérieure à 80% en mole, et de manière particulièrement préférée supérieure à 90 % en mole des composés aromatiques ou polyaromatiques contenus dans la charge hydrocarbonée. La conversion se calcule en divisant la différence entre les moles totales des composés aromatiques ou polyaromatiques dans la charge d'hydrocarbures et dans le

produit par les moles totales des composés aromatiques ou polyaromatiques dans la charge d'hydrocarbures.

Selon une variante particulière du procédé selon l'invention, on réalise un procédé d'hydrogénation du benzène d'une charge d'hydrocarbures, tel que le reformat issu d'une  
5 unité de reformage catalytique. La teneur en benzène dans ladite charge d'hydrocarbures est généralement comprise entre 0,1 et 40% poids, de préférence entre 0,5 et 35% poids, et de manière particulièrement préférée entre 2 et 30% poids, le pourcentage en poids étant basé sur le poids total de la charge d'hydrocarbures.

La teneur en soufre ou en chlore de la charge est généralement inférieure à 10 ppm poids de  
10 soufre ou chlore respectivement, et de préférence inférieure à 2 ppm poids.

L'hydrogénation du benzène contenu dans la charge d'hydrocarbures peut être réalisée en phase gazeuse ou en phase liquide, de préférence en phase liquide. Lorsqu'elle est réalisée en phase liquide, un solvant peut être présent, tel que le cyclohexane, l'heptane, l'octane. D'une manière générale, l'hydrogénation du benzène s'effectue à une température comprise  
15 entre 30 et 250°C, de préférence entre 50 et 200°C, et de manière plus préférée entre 80 et 180°C, à une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa, de préférence entre 0,5 et 4 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(benzène) entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,05 et 50 h<sup>-1</sup>, de préférence entre 0,5 et 10 h<sup>-1</sup>.

La conversion du benzène est généralement supérieure à 50% en mole, de préférence  
20 supérieure à 80% en mole, de manière plus préférée supérieure à 90% en mole et de manière particulièrement préférée supérieure à 98 % en mole.

L'invention va maintenant être illustré via les exemples ci-après qui ne sont nullement limitatifs.

25

## **Exemples**

### Exemple 1 : Préparation de l'alumine AL-1

Un gel d'alumine est synthétisé via un mélange d'aluminate de sodium et de sulfate  
30 d'aluminium. La réaction de précipitation se fait à une température de 60°C, à un pH de 9, durant 60 minutes et sous une agitation de 200 tr/min.

Le gel ainsi obtenu subit un malaxage sur un malaxeur bras en Z pour fournir la pâte. L'extrusion est réalisée par passage de la pâte à travers une filière munie d'orifices de diamètre 1,6 mm en forme de trilobe. Les extrudés ainsi obtenus sont séchés sous flux d'air  
35 sec à 150°C pendant 12 heures puis calciné à 450°C sous flux d'air sec pendant 5 heures.

L'extrudé subit un traitement hydrothermal à 650°C en présence d'une solution aqueuse contenant de l'acide acétique à 6,5% poids par rapport au poids d'alumine pendant 3 heures

en autoclave, puis est calciné sous air sec à 1000°C pendant 2 heures en réacteur tubulaire. On obtient l'alumine AL-1.

L'alumine AL-1 présente une surface spécifique de 80 m<sup>2</sup>/g, un volume poreux (déterminé par porosimétrie au Hg) de 0,85 mL/g et un diamètre mésoporeux de 35 nm.

5 La teneur en sodium est de 0,0350% en poids par rapport au poids total de l'alumine et la teneur en soufre est de 0,15% en poids par rapport au poids total de l'alumine.

#### Exemple 1bis : Préparation de l'alumine AL-2

10 Un gel d'alumine est synthétisé via un mélange d'aluminate de sodium et de sulfate d'aluminium. La réaction de précipitation se fait à une température de 60°C, à un pH de 9, durant 60 minutes et sous une agitation de 200 tr/min.

Le gel ainsi obtenu subit un malaxage sur un malaxeur bras en Z pour fournir la pâte. L'extrusion est réalisée par passage de la pâte à travers une filière munie d'orifices de diamètre 1,6 mm en forme de trilobe. Les extrudés ainsi obtenus sont séchés sous flux d'air sec à 150°C pendant 12 heures puis calciné à 450°C sous flux d'air sec pendant 5 heures.

15 On obtient l'alumine AL-2.

L'alumine AL-2 présente une surface spécifique de 250 m<sup>2</sup>/g, un volume poreux (déterminé par porosimétrie au Hg) de 0,7 mL/g et un diamètre médian mésoporeux de 12 nm.

20 La teneur en sodium est de 0,0350% en poids par rapport au poids total de l'alumine et la teneur en soufre est de 0,15% en poids par rapport au poids total de l'alumine.

#### Exemple 2 : Préparation d'une solution aqueuse de précurseurs de Ni

La solution aqueuse de précurseurs de Ni (solution S1) utilisée pour la préparation du catalyseur A est préparée en dissolvant 43,5 grammes (g) de nitrate de nickel (NiNO<sub>3</sub>, fournisseur Strem Chemicals®) dans un volume de 13 mL d'eau distillée. On obtient la solution S1 dont la concentration en Ni est de 350 g de Ni par litre de solution.

#### Exemple 2bis : Préparation d'une solution aqueuse des précurseurs de l'alliage NiCu (5%Ni)

30 La solution aqueuse de précurseurs de Ni (solution S2) est préparée en dissolvant 14,5 g de nitrate de nickel (NiNO<sub>3</sub>, fournisseur Strem Chemicals®) dans un volume de 13 mL d'eau distillée. On obtient la solution S2 dont la concentration en Ni est de 116,6 g de Ni par litre de solution. Le précurseur de nitrate de cuivre est ensuite ajouté afin d'avoir un ratio molaire Ni/Cu dans la gamme revendiquée selon l'invention et notamment un ratio molaire Ni/Cu de 3 et 1 selon les exemples.

Exemple 3 : Préparation d'un catalyseur A selon invention (conforme)

La solution S1 préparée à l'exemple 2 est imprégnée à sec, en l'ajoutant goutte-à-goutte, sur 10 g d'alumine AL-1 obtenue selon l'exemple 1.

5 Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant 12 heures à 120°C, puis calciné sous un flux d'air sec de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures. L'air sec utilisé dans cet exemple et dans tous les exemples ci-dessous contient moins de 5 grammes d'eau par kilogramme d'air. On obtient le précurseur de catalyseur A'.

10 Le précurseur de catalyseur ainsi obtenu est imprégné à sec avec une solution aqueuse contenant de l'acide formique avec le ratio molaire HCOOH/Ni égal à 1 mol/mol.

A l'issue de l'imprégnation de la solution aqueuse contenant l'acide formique, le précurseur de catalyseur subit un traitement thermique à 150°C, pendant 2 heures sous un flux d'air contenant 50 grammes d'eau par kilogramme d'air sec avec un débit de 1 L/h/g de catalyseur, puis pendant 1 heure à 120°C sous flux d'air sec.

15 Ensuite la solution S2, préparée à l'exemple 2 bis, est ajoutée au précurseur de catalyseur. La teneur en Ni visée sur cette étape est de 5% en poids de Ni par rapport au poids du catalyseur final. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air sec de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.

20 Le précurseur de catalyseur est ensuite réduit dans les conditions telles que décrites à l'exemple 9 ci-après.

On obtient le catalyseur A dont les caractéristiques sont reportées dans les tableaux 1 et 2 ci-dessous.

Exemple 4 : Préparation d'un catalyseur B selon invention (conforme)

25 La solution S2, préparée à l'exemple 2 bis, est imprégnée à sec, en l'ajoutant goutte-à-goutte, sur 10 g d'alumine AL-1 obtenue selon l'exemple 1. La teneur en Ni visée sur cette étape est de 5% en poids de Ni par rapport au poids du catalyseur final. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air sec de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures. On obtient le précurseur de catalyseur B'.

30 Ensuite, la solution S1 préparée à l'exemple 2 est imprégnée à sec, en l'ajoutant goutte-à-goutte, au précurseur de catalyseur B'.

Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant 12 heures à 120°C, puis calciné sous un flux d'air sec de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.

35 Le précurseur de catalyseur ainsi obtenu est ensuite imprégné à sec avec une solution aqueuse contenant de l'acide formique avec le ratio molaire HCOOH/Ni égal à 1 mol/mol.

A l'issue de l'imprégnation de la solution aqueuse contenant l'acide formique, le précurseur de catalyseur subit un traitement thermique à 150°C, pendant 2 heures sous un flux d'air contenant 50 grammes d'eau par kilogramme d'air sec avec un débit de 1 L/h/g de catalyseur, puis pendant 1 heure à 120°C sous flux d'air sec.

5 Le précurseur de catalyseur est ensuite réduit dans les conditions telles que décrites à l'exemple 9 ci-après.

On obtient le catalyseur B dont les caractéristiques sont reportées dans les tableaux 1 et 2 ci-dessous.

#### 10 Exemple 5 : Préparation d'un catalyseur C non-conforme à l'invention

La solution S2, préparée à l'exemple 2 bis, est imprégnée à sec, en l'ajoutant goutte-à-goutte, sur 10 g d'alumine AL-2 obtenue selon l'exemple 1bis. La teneur en Ni visée sur cette étape est de 5% en poids de Ni par rapport au poids du catalyseur final. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air sec de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures. On obtient le précurseur de catalyseur C'.

Ensuite, la solution S1 préparée à l'exemple 2 est imprégnée à sec, en l'ajoutant goutte-à-goutte, le précurseur de catalyseur final.

15 Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant 12 heures à 120°C, puis calciné sous un flux d'air sec de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.

Le précurseur de catalyseur ainsi obtenu est ensuite imprégné à sec avec une solution aqueuse contenant de l'acide formique avec le ratio molaire HCOOH/Ni égal à 1 mol/mol.

A l'issue de l'imprégnation de la solution aqueuse contenant l'acide formique, le précurseur de catalyseur subit un traitement thermique à 150°C, pendant 2 heures sous un flux d'air contenant 50 grammes d'eau par kilogramme d'air sec avec un débit de 1 L/h/g de catalyseur, puis pendant 1 heure à 120°C sous flux d'air sec.

25 Le précurseur de catalyseur est ensuite réduit dans les conditions telles que décrites à l'exemple 9 ci-après.

On obtient le catalyseur C dont les caractéristiques sont reportées dans les tableaux 1 et 2 ci-dessous.

#### 30 Exemple 6 : Préparation d'un catalyseur D (non-conforme)

La solution S2, préparée à l'exemple 2 bis, est imprégnée à sec, en l'ajoutant goutte-à-goutte, sur 10 g d'alumine AL-1 obtenue selon l'exemple 1. La teneur en Ni visée sur cette étape est de 5% en poids de Ni par rapport au poids du catalyseur final. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air sec de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.

On obtient le précurseur de catalyseur D'.

Ensuite, la solution S1 préparée à l'exemple 2 est imprégnée à sec, en l'ajoutant goutte-à-goutte, le précurseur de catalyseur final. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant 12 heures à 120°C, puis calciné sous un flux d'air sec de 1 L/h/g de catalyseur à

5 450°C pendant 2 heures.

Le précurseur de catalyseur est ensuite réduit dans les conditions telles que décrites à l'exemple 9 ci-après.

On obtient le catalyseur D dont les caractéristiques sont reportées dans les tableaux 1 et 2

10 ci-dessous.

#### Exemple 7 : Préparation d'un catalyseur E (non-conforme)

La solution S2, préparée à l'exemple 2 bis, est imprégnée à sec, en l'ajoutant goutte-à-goutte, sur 10 g d'alumine AL-1 obtenue selon l'exemple 1. La teneur en Ni visée sur cette

15 étape est de 5% en poids de Ni par rapport au poids du catalyseur final. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant une nuit à 120°C, puis calciné sous un flux d'air sec de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.

On obtient le précurseur de catalyseur E'.

Ensuite la solution S1 préparée à l'exemple 2 est imprégnée à sec, en l'ajoutant goutte-à-goutte, le précurseur E'. Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant 12

20 heures à 120°C, puis calciné sous un flux d'air sec de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.

Le précurseur de catalyseur ainsi obtenu est imprégné à sec avec une solution aqueuse contenant de l'acide formique avec le ratio molaire HCOOH/Ni égal à 1 mol/mol.

Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant 12 heures à 120°C, puis calciné

25 sous un flux d'air sec de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures.

Le précurseur de catalyseur est ensuite réduit dans les conditions telles que décrites à l'exemple 9 ci-après.

On obtient le catalyseur E dont les caractéristiques sont reportées dans les tableaux 1 et 2

30 ci-dessous.

#### Exemple 8 : Préparation d'un catalyseur F (non-conforme)

La solution S1 préparée à l'exemple 2 est imprégnée à sec, en l'ajoutant goutte-à-goutte, sur 10 g d'alumine AL-1 obtenue selon l'exemple 1.

Le solide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve pendant 12 heures à 120°C, puis calciné

35 sous un flux d'air sec de 1 L/h/g de catalyseur à 450°C pendant 2 heures. On obtient le précurseur de catalyseur F'.

Le précurseur de catalyseur ainsi obtenu est imprégné à sec avec une solution aqueuse contenant de l'acide formique avec le ratio molaire HCOOH/Ni égal à 1 mol/mol.

A l'issue de l'imprégnation de la solution aqueuse contenant l'acide formique, le précurseur de catalyseur subit un traitement thermique à 150°C, pendant 2 heures sous un flux d'air contenant 50 grammes d'eau par kilogramme d'air sec avec un débit de 1 L/h/g de catalyseur, puis pendant 1 heure à 120°C sous flux d'air sec.

Le précurseur de catalyseur est ensuite réduit dans les conditions telles que décrites à l'exemple 9 ci-après. On obtient le catalyseur F dont les caractéristiques sont reportées dans les tableaux 1 et 2 ci-dessous.

10

#### Exemple 9 : Caractérisation

Tous les catalyseurs contiennent les teneurs visées lors de l'imprégnation c'est-à-dire 15% en élément nickel (caractérisé par Fluorescence X) par rapport au poids total du catalyseur, et le % de cuivre ajouté (caractérisé par Fluorescence X).

15 La quantité d'alliage obtenue après l'étape de calcination puis l'étape de réduction a été déterminée par analyse par diffraction des rayons X (DRX) sur des échantillons de catalyseur sous forme de poudre.

La quantité de nickel sous forme métallique obtenue après l'étape de réduction a été déterminée par analyse par diffraction des rayons X (DRX) sur des échantillons de catalyseur sous forme de poudre. Entre l'étape de réduction et pendant toute la durée de la caractérisation par DRX les catalyseurs ne sont jamais remis à l'air libre. Les diagrammes de diffraction sont obtenus par analyse radiocristallographique au moyen d'un diffractomètre en utilisant la méthode classique des poudres avec le rayonnement  $K\alpha_1$  du cuivre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ).

25 Le taux de réduction a été calculé en calculant l'aire de la raie de  $Ni^0$  située vers  $52^\circ 2\theta$ , sur l'ensemble des diffractogrammes de chaque échantillon de catalyseur analysé, puis en soustrayant le signal présent dès la température ambiante sous la raie à  $52^\circ$  et qui est dû à l'alumine.

La tableau 1 ci-après rassemble les taux de réduction ou encore la teneur en nickel métallique  $Ni^0$  (exprimée en % poids par rapport au poids total de Ni actif, i.e. sans prendre en compte le nickel qui compose l'alliage) pour tous les catalyseurs A à F caractérisés par DRX après une étape de réduction à 170°C pendant 90 minutes sous flux d'hydrogène. Ces valeurs ont également été comparées avec le taux de réduction obtenu pour le catalyseur F (Ni seul) après une étape de réduction classique (c'est-à-dire à une température de 400°C pendant 16 heures sous flux d'hydrogène).

35

A température ambiante sur tous les catalyseurs, après calcination, contenant du cuivre et du nickel, nous détectons de l'alumine sous forme delta et thêta, et des grandes raies de NiO et de CuO.

5 Nous détectons par ailleurs après réduction une raie correspondant à l'alliage sous forme  $Ni_{0,76}Cu_{0,24}$ .

Afin d'évaluer le taux de réductibilité et donc la formation du  $Ni^0$ , on mesure l'aire de la raie de  $Ni^0$  située vers  $52^\circ 2\theta$ , sur l'ensemble des diffractogrammes, en soustrayant le signal présent dès la température ambiante sous la raie à  $52^\circ$  et qui est dû à l'alumine. On peut ainsi déterminer le pourcentage relatif de  $Ni^0$  cristallisé après la réduction.

10 Le tableau 1 ci-dessous récapitule les taux de réductibilité ou encore la teneur en  $Ni^0$  pour tous les catalyseurs caractérisés par DRX après réduction à  $170^\circ C$  pendant 90 minutes sous flux d'hydrogène. Ces valeurs ont également été comparées avec le taux de réduction obtenu pour le catalyseur F (Ni seul) après une étape de réduction classique (c'est-à-dire à une température de  $400^\circ C$  pendant 15 heures sous flux d'hydrogène).

15

Catalyseur	Réduction (étape f)	Teneur Ni pour la 1 <sup>ère</sup> imp. (% pds)	Teneur Ni pour la 2 <sup>ème</sup> imp. (% pds)	Ratio molaire Ni/Cu	Pourcentage de $Ni^0$ seul (DRX) après réduction (%)
A (invention)	$170^\circ C$ , 90 min	15	5	1	90
B (invention)	$170^\circ C$ , 90 min	5	15	1	85
C (comparatif)	$170^\circ C$ , 90 min	5	15	1	80
D (comparatif)	$170^\circ C$ , 90 min	5	15	1	90
E (comparatif)	$170^\circ C$ , 90 min	5	15	1	92
F (comparatif)	$170^\circ C$ , 90 min	15	-	-	-
F (comparatif)	$400^\circ C$ , 15h	15	-	-	70

Tableau 1 : Caractéristiques des catalyseurs A à F

Catalyseur	Support	Ajout NiCu	Ni (% pds)	Taille des particules (nm)*	Epaisseur de croute/ diamètre grain (%)	Ratio de densité en Ni entre la croute et le cœur (dCroute/ d)cœur	Teneur en Ni dans la croute /Ni total (%)
A	AL-1	Post-Imprégnation	15	14,5	6,8	5	66
B	AL-1	Pré-Imprégnation	15	13,7	5	11	72
C (non conforme)	AL-2	Pré-Imprégnation	15	10,2	Répartition homogène	-	-
D (non conforme)	AL-1	Pré-Imprégnation	15	13,8	Répartition homogène	-	-
E (non conforme)	AL-1	Pré-Imprégnation	15	13,9	Répartition homogène	-	-
F (non conforme)	AL-1	-	15	14,1	6	10	70

\*Taille des particules des 15% du Nickel qui ne composent pas l'alliage.

Tableau 2 : Caractéristiques des catalyseurs A à F

Exemple 10 : Tests catalytiques : performances en hydrogénation sélective d'un mélange contenant du styrène et de l'isoprène ( $A_{HYD1}$ )

Les catalyseurs A à F décrits dans les exemples ci-dessus sont testés vis-à-vis de la réaction d'hydrogénation sélective d'un mélange contenant du styrène et de l'isoprène.

- 5 La composition de la charge à hydrogéner sélectivement est la suivante : 8 % pds styrène (fournisseur Sigma Aldrich®, pureté 99%), 8 % pds isoprène (fournisseur Sigma Aldrich®, pureté 99%), 84 % pds n-heptane (solvant) (fournisseur VWR®, pureté > 99% chromanorm HPLC). Cette composition correspond à la composition initiale du mélange réactionnel. Ce mélange de molécules modèles est représentatif d'une essence de pyrolyse.
- 10 La réaction d'hydrogénation sélective est opérée dans un autoclave de 500 mL en acier inoxydable, muni d'une agitation mécanique à entraînement magnétique et pouvant fonctionner sous une pression maximale de 100 bar (10 MPa) et des températures comprises entre 5°C et 200°C.
- Dans un autoclave sont ajoutés 214 mL de n-heptane (fournisseur VWR®, pureté > 99% chromanorm HPLC) et une quantité de 3 mL de catalyseur. L'autoclave est fermé et purgé.
- 15 Ensuite l'autoclave est pressurisé sous 35 bar (3,5 MPa) d'hydrogène. Le catalyseur est d'abord réduit *in situ*, à 170 °C pendant 90 minutes sous un flux d'hydrogène de 1 L/h/g (rampe de montée en température de 1 °C/min) pour les catalyseurs A à F (ce qui correspond ici à l'étape f) du procédé de préparation selon l'invention selon un mode de
- 20 réalisation). Ensuite l'autoclave est porté à la température du test égale à 30°C. Au temps  $t=0$ , environ 30 g d'un mélange contenant du styrène, de l'isoprène, du n-heptane sont introduits dans l'autoclave. Le mélange réactionnel a alors la composition décrite ci-dessus et l'agitation est mise en route à 1600 tr/min. La pression est maintenue constante à 35 bar (3,5 MPa) dans l'autoclave à l'aide d'une bouteille réservoir située en amont du réacteur.
- 25 Un autre test a été effectué pour le catalyseur F, mais avec une température de réduction du catalyseur de 400°C pendant 16 heures dans un réacteur en flux traversé en ex situ.

L'avancement de la réaction est suivi par prélèvement d'échantillons du milieu réactionnel à intervalles de temps réguliers : le styrène est hydrogéné en éthylbenzène, sans

30 hydrogénation du cycle aromatique, et l'isoprène est hydrogéné en méthyl-butènes. Si la réaction est prolongée plus longtemps que nécessaire, les méthyl-butènes sont à leur tour hydrogénés en isopentane. La consommation d'hydrogène est également suivie au cours du temps par la diminution de pression dans une bouteille réservoir située en amont du

réacteur. L'activité catalytique est exprimée en moles de H<sub>2</sub> consommées par minute et par gramme de Ni.

Les activités catalytiques mesurées pour les catalyseurs A à F sont reportées dans le tableau 3 ci-après. Elles sont rapportées à l'activité catalytique (AHYD1) mesurée pour le catalyseur E. Pour comparaison, le catalyseur F préparé sans la présence de NiCu, a été testé préparé dans les conditions classiques de réduction (à une température de 400°C pendant 16 heures sous flux d'hydrogène).

#### Exemple 11 : Tests catalytiques : performances en hydrogénation du toluène (A<sub>HYD2</sub>)

Les catalyseurs A à F décrits dans les exemples ci-dessus sont également testés vis-à-vis de la réaction d'hydrogénation du toluène.

La réaction d'hydrogénation sélective est opérée dans le même autoclave que celui décrit à l'exemple 10.

Dans un autoclave sont ajoutés 214 mL de n-heptane (fournisseur VWR®, pureté > 99% chromanorm HPLC) et une quantité de 3 mL de catalyseur. L'autoclave est fermé et purgé. Ensuite l'autoclave est pressurisé sous 35 bar (3,5 MPa) d'hydrogène. Le catalyseur est d'abord réduit *in situ*, à 170 °C pendant 90 minutes sous un flux d'hydrogène de 1 L/h/g (rampe de montée en température de 1 °C/min) pour les catalyseurs A à F (ce qui correspond ici à l'étape f) du procédé de préparation selon l'invention selon un mode de réalisation). Après l'ajout de 216 mL de n-heptane (fournisseur VWR®, pureté > 99% chromanorm HPLC), l'autoclave est fermé, purgé, puis pressurisé sous 35 bar (3,5 MPa) d'hydrogène, et porté à la température du test égale à 80°C. Au temps t=0, environ 26 g de toluène (fournisseur SDS®, pureté > 99,8%) sont introduits dans l'autoclave (la composition initiale du mélange réactionnel est alors toluène 6 % pds / n-heptane 94 % pds) et l'agitation est mise en route à 1600 tr/min. La pression est maintenue constante à 35 bar (3,5 MPa) dans l'autoclave à l'aide d'une bouteille réservoir située en amont du réacteur.

L'avancement de la réaction est suivi par prélèvement d'échantillons du milieu réactionnel à intervalles de temps réguliers : le toluène est totalement hydrogéné en méthylcyclohexane. La consommation d'hydrogène est également suivie au cours du temps par la diminution de pression dans une bouteille réservoir située en amont du réacteur. L'activité catalytique est exprimée en moles de H<sub>2</sub> consommées par minute et par gramme de Ni.

Les activités catalytiques mesurées pour les catalyseurs A à F sont reportées dans le tableau 3 ci-après. Elles sont rapportées à l'activité catalytique (AHYD2) mesurée pour le catalyseur E. Pour comparaison le catalyseur F préparé sans la présence de NiCu, a été testé préparé dans les conditions classiques de réduction (à une température de 400°C pendant 16 heures sous flux d'hydrogène).

Catalyseur	Réduction (°C)	Teneur en Ni° (%)	A <sub>HYD1</sub> (%)	A <sub>HYD2</sub> (%)
A (conforme)	170°C, 90 min	15	180	175
B (conforme)	170°C, 90 min	15	175	170
C (non conforme)	170°C, 90 min	15	110	120
D (non conforme)	170°C, 90 min	15	102	105
E (non conforme)	170°C, 90 min	15	100	100
F (non conforme)	170°C, 90 min	15	<1	<1
F (non conforme)	400°C, 15h	15	150	160

Tableau 3 : Comparaison des performances en hydrogénation sélective d'un mélange contenant du styrène et de l'isoprène (A<sub>HYD1</sub>) et en hydrogénation du toluène (A<sub>HYD2</sub>)

5

Ceci montre bien les performances améliorées des catalyseurs A et B selon l'invention, par rapport aux catalyseurs C à F non conformes. Les catalyseurs A et B du fait de la répartition en croute du Ni et de la présence de l'alliage NiCu, qui permet d'avoir environ 90% du Ni sous sa forme réduite dès 170°C, présentent des activités du même ordre de grandeur que le catalyseur F réduit à 400°C pendant 16h.

10

Le catalyseur F réduit à 170°C n'est pas du tout actif car il ne présente pas de Ni sous sa forme réduite. Les catalyseurs C, D et E ont une répartition homogène du Ni dans tout le grain (utilisation de l'alumine AL-2 non conforme selon l'invention pour C et étapes du procédés de préparation non conformes pour D et E) et présentent dès lors une activité bien en retrait des catalyseurs A et B en A<sub>HYD1</sub> et A<sub>HYD2</sub>.

15

**REVENDICATIONS**

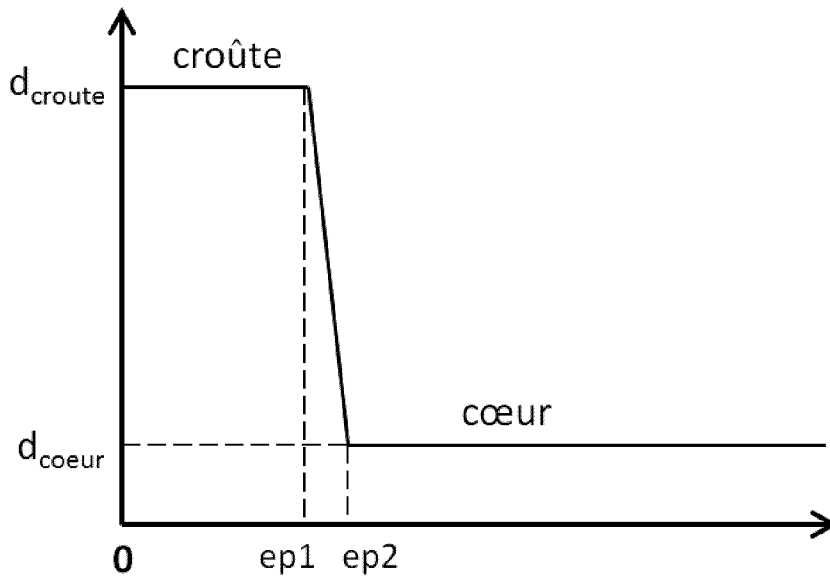
1. Catalyseur comprenant du nickel et du cuivre, à raison de 1 et 50 % en poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur, et d'un second élément métallique de cuivre, à raison de 0,5 à 15 % en poids en élément cuivre par rapport au poids total du catalyseur, et un support d'alumine, ledit catalyseur étant caractérisé en ce que :
  - le nickel est réparti à la fois sur une croûte en périphérie du support, et à cœur du support, l'épaisseur de ladite croûte étant comprise entre 2% et 15% du diamètre du catalyseur ;
  - le ratio de densité en nickel entre la croûte et le cœur est supérieur strictement à 3 ;
  - ladite croûte comprend plus de 25% en poids élément nickel par rapport au poids total de nickel contenu dans le catalyseur ;
  - le ratio molaire entre le nickel et le cuivre est compris entre 0,5 et 5 mol/mol ;
  - au moins une partie du nickel et du cuivre se présente sous la forme d'un alliage de nickel-cuivre ;
  - la teneur en nickel comprise dans l'alliage nickel-cuivre est comprise entre 0,5 et 15% en poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur,
  - la taille des particules de nickel, mesurée sous forme oxyde, dans le catalyseur est comprise entre 7 et 25 nm.
2. Catalyseur selon la revendication 1, dans lequel le ratio de densité en nickel entre la croûte et le cœur est supérieur ou égal à 3,5.
3. Catalyseur selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel ladite croûte comprend plus de 40% en poids élément nickel par rapport au poids total de nickel contenu dans le catalyseur.
4. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'intervalle de transition entre le cœur et la croûte du catalyseur est compris entre 0,05% et 3% du diamètre du catalyseur.
5. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la taille des particules de nickel dans le catalyseur est comprise entre 8 et 23 nm.
6. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la teneur en soufre du support d'alumine est comprise entre 0,001% et 2% poids par rapport au poids total du support d'alumine, et la teneur en sodium dudit support d'alumine est comprise entre 0,001% et 2% poids par rapport au poids total dudit gel d'alumine.

7. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'épaisseur de ladite croûte est comprise entre 2,5% et 12% du diamètre du catalyseur;
8. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le ratio de densité en nickel entre la croûte et le cœur est compris entre 3,8 et 15.
- 5 9. Procédé de préparation d'un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, ledit procédé étant caractérisé en ce que :
  - a) on approvisionne un gel d'alumine ;
  - b) on met en forme le gel d'alumine de l'étape a) ;
  - c) on soumet le gel d'alumine mis en forme obtenu à l'issue de l'étape b) à un traitement  
10 thermique comprenant au moins une étape de traitement hydrothermal dans un autoclave en présence d'une solution acide, à une température comprise entre 100 et 800°C, et au moins une étape de calcination, à une température comprise entre 400 et 1500°C, réalisée après l'étape de traitement hydrothermal, pour obtenir un support d'alumine ;
  - 15 d) on réalise l'enchaînement des sous-étapes suivantes :
    - d1) on met en contact le support d'alumine avec au moins un précurseur de nickel pour obtenir un précurseur de catalyseur,
    - d2) on sèche le précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape d1) à une  
20 température inférieure à 250°C ;
    - d3) on met en contact le précurseur de catalyseur séché obtenu à l'issue de l'étape d2) avec au moins une solution contenant au moins un additif organique choisi parmi les aldéhydes renfermant 1 à 14 atomes de carbone par molécule, les cétones ou polycétones renfermant 3 à 18 atomes de carbone par molécule, les éthers et les esters renfermant 2 à 14 atomes de carbone par molécule, les  
25 alcools ou polyalcools renfermant 1 à 14 atomes de carbone par molécule et les acides carboxyliques ou polyacides carboxyliques renfermant 1 à 14 atomes de carbone par molécule, le ratio molaire entre l'additif organique et le nickel étant supérieur à 0,05 mol/mol ;
    - 30 d4) on réalise un traitement hydrothermal du précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape d3) à une température comprise entre 100 et 200°C pendant une durée comprise entre 30 minutes et 5 heures sous flux gazeux comprenant entre 5 et 650 grammes d'eau par kg de gaz sec ;
  - e) on réalise l'enchaînement des sous-étapes suivantes :

- e1) on met en contact le support d'alumine avec au moins une solution contenant au moins un précurseur de cuivre et un précurseur de nickel à une concentration en nickel voulue pour obtenir sur le catalyseur final une teneur comprise entre 0,5 et 15 % poids en élément nickel par rapport au poids total du catalyseur final ;
- 5 e2) on réalise au moins une étape de séchage du précurseur de catalyseur obtenu à l'issue de l'étape e1) à une température inférieure à 250°C ;
- les étapes d) et e) étant réalisées séparément dans un ordre indifférent,
- f) on réduit le précurseur de catalyseur issu des étapes d) et e), ou e) et d), par mise en contact dudit précurseur de catalyseur avec un gaz réducteur à une température
- 10 supérieure ou égale à 150°C et inférieure à 250°C.
10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel le précurseur de cuivre est choisi parmi l'acétate de cuivre, l'acétylacétonate de cuivre, le nitrate de cuivre, le sulfate de cuivre, le chlorure de cuivre, le bromure de cuivre, l'iodure de cuivre ou le fluorure de cuivre.
11. Procédé selon l'une des revendications 9 ou 11, lequel procédé comprenant en outre
- 15 une étape de calcination d2') du précurseur de catalyseur séché obtenu à l'issue de l'étape d2), sous flux gazeux comprenant une quantité d'eau inférieure strictement à 150 grammes d'eau par kg de gaz sec à une température comprise entre 250°C et 1000°C.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, dans lequel à l'étape d3) l'additif organique est choisi parmi l'acide formique, le formaldéhyde, l'acide acétique,
- 20 l'acide citrique, l'acide oxalique, l'acide glycolique, l'acide malonique, l'éthanol, le méthanol, le formiate d'éthyle, le formiate de méthyle, le paraldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acide gamma-valérolactone, le glucose, le sorbitol et le trioxane.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, dans lequel le ratio molaire entre l'additif organique et le nickel est compris entre 0,1 et 5 mol/mol.
- 25 14. Procédé d'hydrogénation sélective de composés polyinsaturés contenant au moins 2 atomes de carbone par molécule contenus dans une charge d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 300°C, lequel procédé étant réalisé à une température comprise entre 0 et 300°C, à une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,1 et
- 30 10 et à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,1 et 200 h<sup>-1</sup> lorsque le procédé est réalisé en phase liquide, ou à un ratio molaire hydrogène/(composés polyinsaturés à hydrogéner) compris entre 0,5 et 1000 et à une vitesse volumique horaire entre 100 et 40000 h<sup>-1</sup> lorsque le procédé est réalisé en phase gazeuse, en présence d'un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

15. Procédé d'hydrogénation d'au moins un composé aromatique ou polyaromatique contenu dans une charge d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition final inférieur ou égal à 650°C, ledit procédé étant réalisé en phase gazeuse ou en phase liquide, à une température comprise entre 30 et 350°C, à une pression comprise entre 0,1 et 20 MPa, à un ratio molaire hydrogène/(composés aromatiques à hydrogéner) entre 0,1 et 10 et à une vitesse volumique horaire comprise entre 0,05 et 50 h<sup>-1</sup>, en présence d'un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

Figure 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2020/070079**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>B01J 23/755</i> (2006.01)i; <i>B01J 21/04</i> (2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>  Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 3064500 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 05 October 2018 (2018-10-05) claims 3, 5 page 3 step e); page 16 - page 17	1-15
A	US 2012065442 A1 (GEYER REINHARD [DE] ET AL) 15 March 2012 (2012-03-15) cited in the application example 3	1-15
A	FR 2927267 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 14 August 2009 (2009-08-14) compound C	1-15
A	FR 3076746 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 19 July 2019 (2019-07-19) compounds F, G	1-15
A	US 5948942 A (RAMIREZ DE AGUDELO MAGDALENA [VE] ET AL) 07 September 1999 (1999-09-07) example 10; table 11	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>25 August 2020</b>		Date of mailing of the international search report <b>02 September 2020</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Marchand, Karin</b>  Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MIN KANG ET AL. "Gamma-alumina supported Cu-Ni bimetallic catalysts: Characterization and selective hydrogenation of 1,3-butadiene" <i>CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING</i> , US, Vol. 80, No. 1, 01 February 2002 (2002-02-01), pages 63-70 DOI: 10.1002/cjce.5450800107 ISSN: 0008-4034, XP055672478 the whole document	1-15

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2020/070079**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
FR	3064500	A1	05 October 2018	FR	3064500	A1	05 October 2018
				WO	2018177709	A1	04 October 2018
US	2012065442	A1	15 March 2012	EP	2427269	A2	14 March 2012
				US	2012065442	A1	15 March 2012
				US	2014336429	A1	13 November 2014
				WO	2010128137	A2	11 November 2010
FR	2927267	A1	14 August 2009	AT	526081	T	15 October 2011
				BR	PI0907758	A2	21 July 2015
				CN	101939096	A	05 January 2011
				DK	2249963	T3	16 January 2012
				EP	2249963	A2	17 November 2010
				FR	2927267	A1	14 August 2009
				JP	5364726	B2	11 December 2013
				JP	2011512247	A	21 April 2011
				KR	20100114063	A	22 October 2010
				RU	2010137113	A	20 March 2012
				TW	200948475	A	01 December 2009
				US	2010324346	A1	23 December 2010
				WO	2009109722	A2	11 September 2009
FR	3076746	A1	19 July 2019	CN	110038575	A	23 July 2019
				FR	3076746	A1	19 July 2019
US	5948942	A	07 September 1999	BR	9803490	A	07 December 1999
				EP	0908235	A2	14 April 1999
				EP	2196259	A1	16 June 2010
				US	5948942	A	07 September 1999

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2020/070079

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01J23/755 B01J21/04 ADD.				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE				
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01J				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
A	FR 3 064 500 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 5 octobre 2018 (2018-10-05) revendications 3, 5 page 3 Etape e); page 16 - page 17	1-15		
A	US 2012/065442 A1 (GEYER REINHARD [DE] ET AL) 15 mars 2012 (2012-03-15) cité dans la demande exemple 3	1-15		
A	FR 2 927 267 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 14 août 2009 (2009-08-14) composé C	1-15		
	----- -/--			
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%;"><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</td> <td style="width: 50%;"><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe			
* Catégories spéciales de documents cités:				
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets			
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  25 août 2020	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  02/09/2020			
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé  Marchand, Karin			

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 3 076 746 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 19 juillet 2019 (2019-07-19) composés F,G -----	1-15
A	US 5 948 942 A (RAMIREZ DE AGUDELO MAGDALENA [VE] ET AL) 7 septembre 1999 (1999-09-07) exemple 10; tableau 11 -----	1-15
A	MIN KANG ET AL: "Gamma-alumina supported Cu-Ni bimetallic catalysts: Characterization and selective hydrogenation of 1,3-butadiene", CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, vol. 80, no. 1, 1 février 2002 (2002-02-01), pages 63-70, XP055672478, US ISSN: 0008-4034, DOI: 10.1002/cjce.5450800107 le document en entier -----	1-15

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2020/070079

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 3064500	A1	05-10-2018	FR 3064500 A1	05-10-2018
			WO 2018177709 A1	04-10-2018
-----				
US 2012065442	A1	15-03-2012	EP 2427269 A2	14-03-2012
			US 2012065442 A1	15-03-2012
			US 2014336429 A1	13-11-2014
			WO 2010128137 A2	11-11-2010
-----				
FR 2927267	A1	14-08-2009	AT 526081 T	15-10-2011
			BR PI0907758 A2	21-07-2015
			CN 101939096 A	05-01-2011
			DK 2249963 T3	16-01-2012
			EP 2249963 A2	17-11-2010
			FR 2927267 A1	14-08-2009
			JP 5364726 B2	11-12-2013
			JP 2011512247 A	21-04-2011
			KR 20100114063 A	22-10-2010
			RU 2010137113 A	20-03-2012
			TW 200948475 A	01-12-2009
			US 2010324346 A1	23-12-2010
			WO 2009109722 A2	11-09-2009
-----				
FR 3076746	A1	19-07-2019	CN 110038575 A	23-07-2019
			FR 3076746 A1	19-07-2019
-----				
US 5948942	A	07-09-1999	BR 9803490 A	07-12-1999
			EP 0908235 A2	14-04-1999
			EP 2196259 A1	16-06-2010
			US 5948942 A	07-09-1999
-----				